超临界流体技术丛书

超临界流体 CHAOLINJIE LIUTI

与环境治理

YU HUANJING ZHILI

廖传华　朱廷风　主编



责任编辑：白素萍　龚志民
责任校对：王　红
封面设计：七星工作室

内容提要

本书简要介绍了超临界CO_2流体技术在环境保护领域的应用情况，概述了超临界水氧化技术的特性、分类及其在环境科学中的应用情况，详细介绍了超临界流体技术在环保领域中的应用实例和超临界水氧化设备的分类与防腐蚀等内容。本书系统科学，通俗易懂，可供有意于超临界CO_2流体萃取技术应用的环境保护行业的科技工作者使用，也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的参考书。

超临界流体技术丛书

超临界流体成套装备设计
超临界流体技术及其过程强化
超临界流体与绿色化工
超临界流体与新材料制备
超临界流体与中药制备
超临界流体与食品深加工
▲ 超临界流体与环境治理


ISBN 978-7-80229-312-0
定价：16.00元

超临界流体技术丛书

超临界流体与环境治理

廖传华　朱廷风　主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书简要介绍了超临界 CO_2 流体技术在环境保护领域的应用情况，概述了超临界水氧化技术的特性、分类及其在环境科学中的应用情况，详细介绍了超临界流体技术在环保领域中的应用实例和超临界水氧化设备的分类与防腐蚀等内容。本书系统科学，通俗易懂，可供有意于超临界 CO_2 流体萃取技术应用的环境保护行业的科技工作者使用，也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体与环境治理/廖传华，朱廷风主编.
—北京：中国石化出版社，2007
(超临界流体技术丛书)
ISBN 978-7-80229-312-0

Ⅰ.超… Ⅱ.①廖… ②史… Ⅲ.超临界流动-萃取-应用-环境治理 Ⅳ.X7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054382 号

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：(010)84271850
读者服务部电话：(010)84289974
http://www.sinopec-press.com
E-mail:press@sinopec.com.cn
中国石化出版社图文中心排版
河北天普润印刷厂印刷
全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 6.125 印张 136 千字
2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷
定价：16.00 元

序

利用溶质在超临界流体中溶解度的特异性质发展起来的超临界流体技术，被认为是一种清洁和高效的绿色化学过程，与新的分离、反应过程的开发密切相关，有着巨大的潜在应用价值。虽然早在一百多年前超临界流体就被人们所注意，但直到20世纪70年代前后才真正开始在理论和应用方面取得迅速的发展。尤其是近20年来，超临界流体的理论研究深度和应用范围都得到了显著的提高和扩展。目前的研究工作已深入到超临界流体萃取、超临界流体中化学反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术、超临界流体印染技术等诸多方面，而且开始渗透到新材料和生物技术等高新技术领域。

随着科学技术的发展，超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决，超临界流体技术已由理论研究向工业应用方向发展，在食品、医药、石油化工、香料香精、化妆品及环境保护等行业均得到了不同程度的应用，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、电力、制造、仪器仪表等高新技术领域，并且还将在其他科学技术领域的进步中发挥出更大的作用。

近20年来，我国在这方面也进行了不少工作并取得了快速的发展和提高，形成了一支从事科研、生产和教学的科技队伍，研究范围已从当初的超临界流体萃取分离扩展到超临界流体反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术等领域，在工程技术研究、产业化开发等方面的研究也越来越深入。

进入21世纪以来，科学技术的发展强调了可持续发展战略和绿色化学概念，并日益得到普遍的重视，可持续发展的超临界流体技术具有更为广阔的发展空间。为此，南京工业大学和山东省科学院在联合成立的南京工业大学—山东省科学院超临界流体技术工程研究中心的基础上，共同编写了这套《超临界流体技术丛书》，以通俗易懂的语言，深入浅出地介绍了超临界流体萃取技术、超临界流体反应技术、超临界流体结晶技术等的最新研究成果，以使广大读者可方便地了解这项技术的进展情况、可应用的场合，以及在某些场合的应用潜力。

相信该丛书对促进我国超临界流体技术领域取得更好的成果，为国民经济的建设作出更好、更多的贡献将会起到积极的作用。

南京工业大學校长
中国工程院院士

前　　言

随着科学技术的发展，超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决。经过近30年来的发展，不论在基础理论或应用都取得了许多进展。该技术作为一种共性技术，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、环境污染控制等高新技术领域，被认为是一种“绿色、可持续发展技术”，其理论及应用研究受到越来越多的重视并逐步深入，在食品、医药、石油化工、材料科学、香料香精化妆品、生物工程、环境保护等行业均得到了不同程度的应用。

本书本着实用性和可应用性的原则，详细介绍了超临界流体技术在环境保护和环境科学中的应用情况，旨在指导各种实验和工业生产，以进一步拓宽超临界流体技术在环境保护领域的应用范围。

本书由南京工业大学廖传华和山东省科学院朱廷风主编，全书由廖传华统稿。参加编写的人员有：南京工业大学黄振仁、周勇军，山东省科学院柴本银等。另外，本课题的研究工作和本书的编写工作先后得到了南京化工大学青年科技基金、南京工业大学青年基金、江苏省教委自然科学基金、济南市高新区重点项目等的大力支持，在此表示衷心的感谢。

超临界 CO_2 流体萃取技术的应用领域很广，技术内容复杂，需要从期刊文献中获取主要素材，因此对各种应用介绍的内容和深度很难统一，限于我们的能力，书中难免有遗漏，不足之处敬请指正。

编　者

目　　录

第1章　概　　论

环境保护是一门新兴的综合学科，它包括保护自然资源并使其得到合理的利用、防止自然环境受到污染和破坏以及对受到污染和破坏的环境进行综合治理三方面的内容。随着社会的进步和人们生活水平的提高，环境污染问题越来越受到广泛的关注，各国政府对于有毒、有害废物的处理提出了更高的要求，制定了更为严格的环保标准。现在，许多有毒废物、生物污泥和有机废水的治理，利用传统技术不甚奏效或过程繁杂、费用较高[1~10]。因此，开发新型实用的环保处理技术是非常必要的。

超临界流体技术应用于环境保护是一个新的研究方向。由于具有节能、高效、选择性可调等特点，受到国内外环保学者的瞩目。先进工业国家竞相开发，已在环境监测、环境分析以及废物处理等方面得到了广泛的应用，取得了突破性进展。欧美一些发达国家现已将超临界流体技术如超临界水氧化法等实现了工业化。我国在超临界流体技术方面的研究较少，大多处于实验阶段。用于环境保护方面的超临界流体技术主要有3个方面，即超临界流体萃取、超临界流体色谱和超临界水氧化。超临界流体技术用于环境污染的综合治理，尤其是三废的处理方面，能发挥非常大的作用。在环境保护中常用的超临界流体有水、CO_2、氨、乙烯、丙烷、丙烯等，由于水和CO_2性质稳定，且无毒、无嗅、无色、无腐蚀性，因此是最常用的超临界流体[11~19]。

随着科学技术的发展和人们对环境问题的不断提高，目前化学工业、涂料、泡沫塑料、机械、微电子等行业使用的挥发性有机溶剂处理越来越引起广大科学工作者的重视。CO_2萃取的应用

前景会越来越广泛。目前，超临界流体技术已经成功地应用于高浓度难降解有机废水废液、污泥及其固体废弃物的处理，该技术包括超临界萃取(SFE)和超临界水氧化(SCWO)；在煤炭脱硫方面，利用超临界流体萃取技术的特性，已开始用于煤炭的脱硫及清洁能源应用方面的研究。另外，利用超临界流体技术处理废物及回收利用也属于环境科学的范围。

1.1 超临界CO_2流体萃取技术处理污染物

超临界萃取技术中使用最多的萃取剂是CO_2，CO_2属于无害性气体，具有化学性质稳定、无腐蚀性、不燃烧、不爆炸、气体的黏度低、扩散系数高和类似液体的高密度等特性，其温度和压力的变化对溶解能力变化极为敏感，易于调节到临界状态，其临界温度(31.06℃)接近室温，临界压力(7.39MPa)也比较适中，是常用的超临界萃取溶剂。使用的CO_2可来源于合成氨和天然气的副产物，不会增加温室气体CO_2的排放量。

CO_2在临界点附近时，操作温度或操作压力的微小变化都会引起超临界流体密度的很大变化，从而导致其溶解能力高达几个数量级的变化。超临界CO_2萃取的工艺流程为：污染物流体流入萃取罐内，通入CO_2气体，使罐内气体升温(或降温)至CO_2的超临界温度(31.06℃)以上，加压至CO_2的临界压力(7.39MPa)以上。在常温常压下很难溶解在CO_2中的有机污染物在常温、高压(高密度)条件下较容易地溶解在CO_2中，然后改变温度和压力，在常温常压条件下使萃取出来的成分与萃取剂CO_2分离，从而实现有机污染物从液相或固相中分离出来的目的。

超临界流体技术对于废物的处理按工艺的不同主要有2种形式：直接接触法(或一步法)与间接接触法(或称二步法)。

1) 直接接触法　超临界流体直接与污染物接触，在超临界状态下，污染物被萃取于超临界CO_2中，再将CO_2恢复到常温常压状态下，这时污染物在CO_2中几乎不溶，污染物被分离出来。

该方法虽然设备投资和运行费用较高，但可回收其中的有价值的成分。

2）间接接触法　使污染物先不与 CO_2 接触，而是与吸附剂相接触，使其中的污染物吸附到吸附剂载体上，然后在常温（或较低的温度）下将饱和吸附剂用超临界 CO_2 流体萃取，分离出其中的污染物。该方法的优点是，可以使超临界萃取装置和费用降低，有利于实现工业化运行。

1.1.1　直接接触法

超临界流体直接与被污染物相接触，除去其中的有害成分。这种过程的经济性与分离程度密切相关。

目前，国内外对超临界 CO_2 流体从含醇稀溶液中回收酒精已进行了相当普遍的研究[20~22]，虽然其应用前景还不十分明朗，但从这些研究中可以预见：超临界流体萃取技术可应用于对含高级脂肪醇、芳香族化合物、酯、醚、醛等物流的纯化。超临界流体对一些难处理的多组分污染物的处理尤其有效。Ringhard 和 Kopfler[23]运用直接接触法流程从含污染物浓度很低的水中萃取出一系列污染物质，取得了满意的净化效果。Z. Knez 等[24]针对除草剂生产厂含除草剂废水的处理，进行了用超临界 CO_2 流体净化废水的研究，其结果如表 1－1 所示。

表 1－1　用超临界 CO_2 流体净化废水的研究结果

废水来源	超临界 CO_2 处理的出水
莇丁酯生产装置	莇醇含量降低 11.2%
甜莱宁生产装置	COD 降低 22.0%
甲草胺生产装置	COD 降低 21.0%，甲草胺降低 30.0%

处理含除草剂的废水，在投资和操作费用上超临界 CO_2 流体萃取法与其他方法的比较结果如表 1－2 所示。

研究结果表明，用超临界流体处理含有机物的废水是经济而有效的。Z. Knez 等[24]指出，超临界流体萃取法与活性炭吸附法相比，每处理 $1m^3$ 的废水至少可节省费用 33.7 美元。在此基础

上，他们进一步在逆流萃取设备中进行分离过程的优化研究，使这项技术在废水处理领域逐步实现了工业化。Y. Ikushima 等[25]用超临界 CO_2 流体从污染水体中萃取有机氯化物，实验结果表明，超临界 CO_2 流体能在很短的时间内将有机氯化物完全萃取出来，是一种高效的萃取剂。

表 1-2 几种废水处理方法的投资与操作费用比较

处理方法	超临界流体萃取法	蒸馏法	焚烧法	活性炭吸附法
投资费用	1	1	4	0.5
操作费用	1	5	25	4

1.1.2 间接接触法

间接接触法是将被污染物质先与中间媒介(如吸附剂)相接触，使其中的污染物得到富集，然后将中间媒介在一定条件下用超临界流体萃取，分离出其中的污染物的方法。采用这种方法的优点是：可以使超临界流体萃取装置的投资规模和运行费用大大减少，有利于过程的经济运行和工业化。在实际生产过程中，所用的吸附剂一般为活性炭或硅胶，因此间接接触法常称为活性炭吸附再生法或硅胶吸附再生法，该法适合于较低浓度废水或废气的处理，通过选择合适的中间媒介，能使含 10^{-6}和 10^{-9}级的污染物在第二步分离中有很高的回收率，间接接触法可应用于改进现行的废水处理过程。目前常用活性炭和合成树脂吸附剂进行工业废水的净化处理，其中，活性炭经再生后可循环使用。在此工艺中，所用的吸附剂再生方法如蒸汽汽提法和加热再生法，能耗均较大，且会造成吸附剂的大量损失。

活性炭在医药、化工及食品等方面具有重要的应用，是饮用水和工业废水处理的最为有效的方法之一。活性炭应用的主要困难在于它的再生技术存在着一些困难。通常，工业上活性炭脱附的方法是采用蒸汽汽提法和加热再生法，将载有有机吸附物质的活性炭在工业炉中升温到 1000℃左右，这样不仅耗能很大，很不经济且存在环境问题，还会造成部分活性炭的烧失。利用有机

物在超临界流体中溶解度的增强，用超临界流体来冲洗吸附床，使吸附质溶解于超临界流体而从吸附剂上除去，可称是一种节能的再生方法，因此利用超临界流体再生这种新方法就随之被研究者和工程技术人员提出。

超临界流体的特殊性质和技术原理确定了它用于再生活性炭的可能性和理论基础。超临界 CO_2 流体对非极性物质、中等极性物质包括多环芳烃和多氯联苯以及醛、酯、醇类、有机杀虫剂、除草剂和脂肪等均有良好的溶解能力，并且各种超临界流体对活性炭均不溶解，这构成了该技术的基础。同时，有机分子在超临界流体中可以快速扩散，并可通过操作压力和温度的改变使有机分子易于与流体分离。

1977 年美国和德国分别报道了用超临界流体再生高分子材料吸附剂的方法[26,27]，1979 年 Model[28] 对超临界 CO_2 流体中活性炭吸附酚的再生进行了研究，1980 年美国 Critical Fluid Systems Inc. 通过实验研究和理论计算，得出了用超临界 CO_2 流体再生吸附农药或其他污染物的活性炭在经济上是合理的结论[29]。此外，Nelson[30]、Tomasko[31]、Macnaughton[32] 以及 Tan and Liou[33] 在超临界流体再生活性炭理论和工业实验方面做了大量的工作。1992 年日本通产省工业技术院中井敏博等人[34] 开始研究了以三氧乙烯、甲氯乙烯、邻氯酚、硝基苯、邻硝基酚、邻硝基甲苯、邻硝基氯苯、邻硝基苯胺和 2,4 二硝基苯酚为污染物的废水活性炭 CO_2 再生过程。刘通弟和高通等人[35] 以饮用水中的对氯酚和石油化工废水中的苯为对象，研究了用超临界 CO_2 再生活性炭的过程。

用活性炭吸附含有有机污染物的废水是环境治理的一种方法，活性炭的再生循环就可以采用超临界流体技术。超临界流体再生活性炭与超临界流体萃取在工艺流程上十分相似，如图 1-1 和图 1-2 所示。在设备上它包括了流体输送设备、温度和压力控制系统、流量的测控系统、再生器和分离器等部分，在操作上它可以以间歇方式或半连续方式进行。如果活性炭的用量不

多，可将吸附和脱附过程在同一吸附罐内交替地进行；如果活性炭用量较大，就要专门设置脱附罐。此时，需将吸附罐中的浆状活性炭用泥浆泵送入脱附罐，等水沥干后，通入 CO_2 到所需的压力，然后开启设置于吸附罐出口的减压阀开始脱附。流经脱附罐的高压 CO_2 流体不断从活性炭上溶解有机物，载有有机物的 CO_2 流体经过减压阀后，有机质就会析出，使之从分离器中除去。而自分离器顶部放出的 CO_2 则经压缩和换热后，重新进入脱附罐循环使用。一旦活性炭上的吸附质脱附达到预定指标，则吸附剂再生完成，此时可将罐内 CO_2 放空，然后充水用泥浆泵将活性炭抽出，送回吸附罐。这种操作方式最简单，但由于是间歇操作，在时间上不经济，脱附完成后将 CO_2 放压时，会造成 CO_2 损失。采用两个脱附罐操作，可以节省时间和 CO_2，当脱附罐 1 完成脱附阶段后，可将高压 CO_2 部分卸压，使其向罐 2 充压，此时，罐 2 处于已经装好待脱附的吸附剂，正准备转入脱附阶段，接着罐 1 就进行泵送吸附剂回吸附器，罐 2 则开始做脱附操作。这样就达到了节省操作时间和部分回收放空 CO_2 的目的。

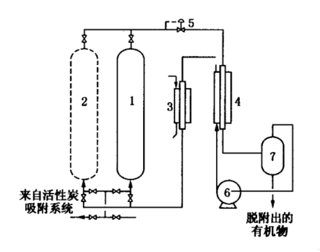


图 1－1　采用超临界 CO_2 流体再生活性炭的流程

1,2—脱附器；3—冷却器；4—换热器；5—减压阀；
6—循环压缩机；7—分离器

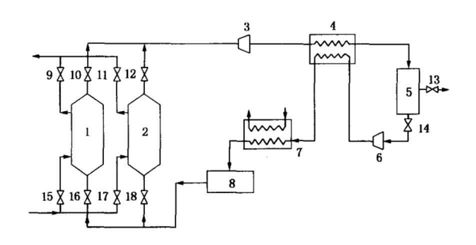


图 1-2 超临界流体再生活性炭工艺流程示意图

1,2—脱附器；3—冷却器；4,7—换热器；

5—分离器；6—循环压缩机；8—CO_2 储槽；9～18—阀门

通过实验和理论分析，这种新方法优于传统的活性炭再生方法，主要特点如下：

1）操作温度低，使再生后的活性炭在吸附性能上保持与新鲜活性炭一样；

2）在超临界流体再生中，活性炭没有任何损失；

3）这种方法可以方便地收集污染物，利于重新利用或集中焚烧，彻底地切断了二次污染。

用超临界流体处理吸附剂是一种十分经济的再生手段。Arthur D. Little 等[36,37]将超临界流体处理方法与普通的再生方法进行了比较，结果得出，采用活性炭吸附杀虫剂生产厂废气中所含的阿特拉津(Atrazine)和三硝丁酚(Dinitrobutylphend)后，再用超临界流体处理富集了污染物的活性炭，活性炭再生的费用为31～64 美分/kg，与热再生的费用(64～80 美分/kg)相比，是相当廉价的。

这种方法还可以用于其他吸附剂的再生，如吸附树脂、分子筛等吸附介质。树脂吸附剂具有比活性炭更高的选择性，但由于其热敏性而不能使用热再生方法进行再生，而采用溶剂洗涤和蒸

馏再生法耗能很大，且使吸附能力有所下降。超临界流体再生方法能在较低的温度下很容易将其再生。Arthur D. Little(ADL)等指出，在处理含苯酚、醋酸、甲草胺等化合物的废水时，用树脂吸附剂和超临界流体再生的二步法与传统的活性炭吸附及热再生过程相比，操作费用可降低 71% ~ 83%。

Charlers A. Eckert 等[38]对颗粒活性炭和聚合物吸附床层中不同污染物质的超临界解吸再生费用进行了研究，结果表明，通过优化超临界溶剂进行吸附再生，可使操作费用降低50% ~ 90%。Epping 等[39]研究了用活性炭吸附空气气流中微量汽油、酒精和酮等污染物质，并用超临界流体使活性炭得到再生。结果表明，此过程再生效率和经济效益均很高，而且通过超临界 CO_2 流体的多次循环能使活性炭得到完全再生，再生后吸附剂的吸附能力几乎与新吸附剂相同。目前，尚无这类生产装置，但间接接触法技术已趋成熟。据报道[40]，美国于 1983 年就已开始对废水处理过程中所用树脂吸附剂和其他贵重吸附剂的超临界萃取再生系统进行了研究。无论是直接接触法还是间接接触法，在环境保护方面与传统的处理方法相比都是经济有效的。

1.2 超临界 CO_2 流体技术用于污泥的处理

含油污泥是炼油厂污水处理产生的含油和有机物较高的污泥，传统的处理方法是对污泥进行化学处理(如加入絮凝剂等)，脱水后焚烧。这种处理一是存在综合利用问题；二是滤液中有机物含量高，导致 COD 偏高，难以达标排放；三是焚烧时造成大气污染。据报道[41]，利用超临界 CO_2 流体萃取加入改性剂(丙烷三乙胺、重整油)后对污染进行萃取，能够回收油用以回炼，还可把废水中的有机物提取出来，而经超临界 CO_2 流体萃取处理后的泥渣大多都能达到 BDA(Best Demonstrated Available technology)要求。

在工业废弃物处理及回收利用方面，Hurren[42]和 Fu[43]研究了利用超临界 CO_2 从金属加工油泥中萃取回收金属和切削油，可将油泥的含油质量分数降至 1%以下，回收的油相当洁净，可直接回用，且油泥中的金属粉末也能全部回收，而传统的挤压法或离心法只能将污泥中的含油质量分数降至 10%～15%，泥中的金属也只能作为废物进行填埋处理。与传统的蒸馏法、焚烧法相比[44]，超临界 CO_2 萃取法的投资及操作费用只是蒸馏法的 30%左右，不到焚烧法的 10%。可见，超临界 CO_2 萃取法在环境科学方面的应用潜在优势十分明显。

1.3 超临界 CO_2 流体萃取技术用于处理废水溶液

在农药废水处理方面，Yu[45]用超临界 CO_2 萃取去除废水中杀螟松、二嗪农、甲胺磷、乙酰甲胺磷、倍硫磷等有机磷农药的研究表明，在温度 90℃、压力 32.9MPa、萃取时间大于 40min 的条件下，可将各种农药成分基本除尽。卢子扬等[46]使用超临界 CO_2 对敌敌畏(DDW，$C_4H_7O_4Cl_2P$)废水的处理进行了实验研究，在温度为 60℃、压力为 25MPa 时，发现样品敌敌畏水溶液中 DDW 的去除率可以达到 100%。武正华[47]对含氰废水的处理进行了实验研究，实验中发现当萃取装置内压力为 10～15MPa，萃取温度为 30～50℃，萃取时间为 20～30min，其废水中氰化物的去除率接近 70%。卢子扬等[48]还对三氯乙烯(TCE)、甲氯乙烯(PCE)、邻氯苯酚(OCP)等三种有机氯化合物及富士一号杀菌剂(IP)、富尔托杀菌剂(FT)、西玛津除草剂(CAT)等农药的水溶液进行了实验研究，实验发现，在温度为 35℃、压力为 20MPa 条件下，三种有机氯和四种农药具有较好的去除效率；在温度为 35℃、压力为 10MPa 条件下，三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)具有较好的去除效果。

1.4 超临界流体萃取技术处理油渣

油渣的深加工一直是个难点，但采用超临界流体萃取技术可从油渣中脱出沥青和重金属，迅速分离出纯油。用超临界流体萃取技术处理褐煤加氢产品的废渣可获得45%的燃油，这是用其他方法根本办不到的；而且在适宜的条件下，用超临界流体萃取技术还可从大量的木材加工废料中回收到重要的化工原料——酚类产品[49]。赵锁奇等[50]采用超临界流体萃取技术对国内外10余种石油渣油进行了分离评价，国内渣油来自大庆、胜利、大港、辽河等油田，国外渣油来自沙特、阿曼、伊朗等国家，目的是开创了一个更有力的重质油分离评价方法，更是探讨重质油性质的更可靠的关联方法，建立一个具有更高精密度的渣油性质、组成、结构数据库。研究表明，超临界流体萃取技术可按相对分子质量大小和极性大小，将渣油分离成性质不同的多个馏分，切割分离的深度可达80%～90%。

1.5 超临界 CO_2 流体萃取技术用于土壤污染物的萃取测试

超临界流体萃取技术还可用于固体污染物的处理，去除率也相当高。由于有机磷硫农药、除草剂的大量使用，目前的土壤中残留有大量的难以生化处理的物质，如有机氯、酚类物质的污染及处理问题日见突出。超临界 CO_2 萃取技术可用于从固体、液体或气体中去除石油烃、多环芳烃、多氯代物、酚类以及有机氯、有机磷、三嗪和糖醛类物质等，研究较多的是固体和液体的净化处理。超临界流体净化土壤较液体溶剂萃取法具有无毒物残留、无需热解析燃烧等优点，特别是对多环芳烃(PAH)、多氯联苯(PCBs)和油类物质等工业废物具有显著的去除效果。采用超临界萃取技术，可对其进行有效分析、除去并回收难分离有机污染

物质有独特的优越性，除去率高，能耗小，无二次污染，可回收高纯度的化学物质以利循环利用，因此成为当今全国研究开发的一个重要方向。

例如，目前一些国家的许多变电器仍然使用多氯联苯(PCBs)作冷却介质，由于过热等原因，常发生 PCBs 的泄漏，而且有时还会形成剧毒物质，加上这些泄漏常发生在市区，故对其泄漏物进行处理是非常必要的。通常的处理方法是：将 PCBs 含量相当低的污染土壤用液态氮冷却后运到专门工厂进行焚烧处理，其处理费用相当高。而使用超临界无毒溶剂 CO_2 和一套可移动的萃取装置现场处理 PCBs 则是一种非常廉价的替代手段。D. Cassat 等[51]进行了这方面的实验工作，结果得出，在可接受的温度、压力和溶剂消耗量条件下，超临界 CO_2 流体能分离出土壤中的全部污染物质。于恩平[52]利用超临界 CO_2 处理被多氯联苯(PCBs)污染的土壤，在 10MPa、305.6K 条件下，经过 1 ~ 3.5min 的萃取即可使土壤中 PCBs 的含量从 247mg/mL 降到 2 ~ 3 mg/mL，去除率高达 99%以上。Reutergardh 研究三种热带土壤中两类不同结构(Planar PCBs 及 Mono Orgtho PCBs)多氯联苯的萃取率，发现在 40℃、超临界压力条件下，超临界流体中多氯联苯的质量浓度由 0.25g/mL 上升至 0.8g/mL，土壤中其他污染物质的萃取率也在上升。萃取过程中发现，土壤中水的含量对萃取率有较大影响，较低的土壤水分(质量分数为 5%)即可显著提高 Mono Orgtho PCBs 的提取率，而对 Planar PCBs 影响不大。Wenclawiak 和 Kocher 分别用超临界 CO_2 从土壤和灰尘中有效地去除了低含量的多环芳烃和烷基化多环芳烃。

Snyder 等人[53]采用超临界萃取技术萃取土壤、沙子粉尘和江河沉积物中有机氯、有机磷酯脂，并与超声波和索氏抽提法进行了比较。Langenfeldetal 等人[51]对超临界 CO_2 流体萃取的机理进行了研究，认为萃取过程反应分为两个步骤，即有机污染物向基体、流体界面的扩散；在相界上重新分配，相当于色谱填充柱的分配过程。卢子扬等[48]使用一台 0.3L 容量萃取釜的实验装置对

土壤中酚类物质的超临界萃取效果的影响因素进行了实验研究。萃取压力与萃取温度可自动控制。CO_2 先通过干燥器加以净化，再以干冰－乙醇制冷，其流量由柱塞泵行程和气体流量表调节。实验前，分别称取一定量的研究对象物质，以其乙醇溶液，加入土壤样品中，用超声波使其分散均匀，再放置一周，使其充分吸附，所得土壤样品呈干燥状。实验中，将实验样品准确称量后填入萃取釜，在设定的萃取温度下恒温 1h，然后在设定压力下先 10min 静态萃取，再 30min 动态萃取。随时观察并调节 CO_2 流速，使其恒定在实验要求范围之内。动态萃取结束后，取出物料，准确称量，以萃取先后样品的质量差求得研究对象物质的萃取回收率，同时计算 CO_2 的消耗量、流速、S/F 值等基础实验数据。进行数据统计处理，分别整理出压力、温度、时间、流速及样品中对象物质的浓度对于萃取回收率的影响。被萃取物质在超临界 CO_2 流体中的溶解度在一定温度条件下是 CO_2 密度的函数，而密度是随压力的变化而变化的，因此，萃取率首先要受到压力的直接影响。卢子扬等考察了压力、温度、时间、CO_2 流速等技术条件对萃取回收率的影响。

苯酚(Ar－OH)、邻氯苯酚(OCP)、邻硝基苯酚(ONP)和农药百菌清的有效成分四氯间苯二甲腈(CTL)等酚类物质的萃取回收率随着萃取压力的升高而升高，当压力达到 25MPa 后，其萃取回收率已经很高，压力再上升，回收率提高的幅度已很小。在这几种物质中，Ar－OH、OCP、ONP 的萃取回收率大体相当，而 CTL 的回收率则低得多。由于分子构造中电负性强的取代基的增多，分子极性加强，在超临界 CO_2 流体中的溶解度减小。这反映了物质微观结构对超临界 CO_2 流体分离萃取效果的影响。

OCP 在 13MPa、50℃及 CO_2 流率 10L/min 的条件下，动态萃取 30min 即达到几乎 100%的回收率。其萃取速率在最初 5min 内已达回收率的 65.8%，随着萃取时间的增长，萃取速率逐渐减小，其变动过程曲线为 $\ln R = 16.3 + 25.6\ln t$，式中 R 为萃取回收率(%)，t 为萃取时间(min)。ONP 在压力 13MPa，萃取时间

30min，CO_2 流率 10L/min 的条件下，其萃取回收率随着萃取温度的上升而上升，温度为 70℃时的回收率可达约 82%。此后，曲线的上升变得平缓。回收率随温度升高的曲线也具有 $\ln R = A + B\ln t$ 的形式。

若以不用夹带剂时的回收率为基准，当夹带剂乙醇使用量为 10%时，可使回收率提高近四分之一。按此推算，当压力为 25MPa 时，土壤中 ONP 的回收率可由 82.9%提高到接近 100%。可见，夹带剂的使用可大大提高 ONP 的萃取回收率。

S/F 值是 CO_2 对于物料量的比值。该值越大，表示萃取中使用的 CO_2 越多。同时考虑萃取温度 T 与 S/F 值两种条件对于回收率 R 的综合影响，当温度相同时，R 随 S/F 的增加而增加，呈指数增长。当 S/F 值相同时，温度高，回收率也高，如 S/F 值为 28.5 时，40℃下的 R 值 97.2%，高于 30℃下的 R 值 90.35%。S/F 值的影响比温度 T 更大，S/F 值由 12 到 24 的变动中，温度虽高，但 S/F 值低的回收率也低，随温度的降低，R 呈指数增长趋势。

实验研究发现，萃取样品中萃取物质的浓度不同，回收率也不同。各种压力条件下，萃取回收率都随着土壤中 ONP 浓度的升高而升高，但这种变化比起萃取压力的影响来仍然处于次要地位。如当温度、时间、流速相同时，压力 13MPa 下各个 ONP 浓度的萃取回收率都高于压力 10.0MPa 下的萃取回收率。而当压力为 25MPa 时，随着土壤中 ONP 浓度的升高，其萃取回收率的上升很迅猛。可以推断，土壤中 ONP 浓度在达到 8%以前，其回收率就可以上升到几乎 100%。

由实验研究结果可知，超临界 CO_2 流体萃取回收土壤吸附捕集的有机氯和酚类物质的过程中，萃取压力的影响最大。当压力一定、萃取物料一定时，CO_2 流速、萃取时间、萃取温度这三个参数对萃取回收率的综合影响中，其影响强度顺序为：流速 > 时间 > 温度。实际工作中，除了调整萃取压力外，通过调整 CO_2 流率可较强影响萃取回收效果。除了萃取技术条件的影响外，被萃

取土壤中待回收物质的浓度及土壤自身的化学、物理性质也影响萃取回收效果，其具体影响状态有待于进一步的研究，以开发出更为完善的模式来指导实际过程。

1.6 超临界流体萃取技术处理不同物质中的金属

相对于传统溶剂络合萃取，超临界流体具有良好的扩散性、较低的黏度以及随温度和压力而变化的溶解能力，超临界流体萃取技术具有速度快、回收率高、不存在回收有机溶剂和产生有机废物等问题，因此使得超临界流体萃取成为一种优良的分离技术。

超临界流体萃取技术通常运用于有机化合物的萃取，近年，超临界流体萃取已被研究应用于从固液基质中萃取金属离子。由于金属离子和超临界 CO_2 流体的相互作用力弱，而且金属离子需要中和其电性才能被萃取，所以用超临界 CO_2 流体直接萃取金属离子是不可能的，超临界络合萃取为这一问题的解决开辟了新的思路。在超临界络合萃取中，为了能用超临界流体萃取金属离子，必须先将对金属离子有较强萃取能力的络合剂溶解于超临界 CO_2 流体中，然后通过金属离子与络合剂中相应的阴离子络合而被萃入超临界 CO_2 流体中，而金属络合物在超临界流体中或经少量有机溶剂调节过的超临界流体中是可溶的，且用超临界流体萃取方法对金属离子的萃取效率很大程度上取决于所引入的配位剂及所形成的金属络合物的化学性质。一些常用的配位剂，如双(三氟己基)二硫代氨基甲酸钽和冠醚已被用于 Cu^{2+}、Hg^{2+} 的萃取，噻吩甲酰三氟乙酰基丙酮(TTA)和有机含磷试剂(如 TBP)，已被成功地应用于从固液基质中萃取镧系和锕系金属[55,56]。

马俊芬等[57]进行了超临界络合萃取汞离子的研究。他们先将市售的定性滤纸剪成 2cm × 2cm 大小，将其浸泡于含有 0.1M 硝酸汞的硝酸溶液中，过夜，取出后在空气中自然晾干，即可作

为被萃物介质用于实验。汞离子浓度的测定采用双硫腙法。实验流程如图 1-3 所示，从气体钢瓶出来的 CO_2 气体经压缩机升压至高压状态，再经稳压阀将压力调节到实验操作压力，然后经预热器将操作压力下的 CO_2 气体加热到操作温度。在液体萃取罐中超临界 CO_2 流体溶解液体络合剂或修饰剂，或在固体萃取罐中溶解固体络合剂。溶有络合剂和(或)修饰剂的超临界 CO_2 流体在恒温的固体萃取罐中对被萃取的金属离子进行萃取，所形成的金属络合物溶入超临界 CO_2 流体中，经减压调节阀节流膨胀后，金属络合物就会在两级分离器中析出，减压后的 CO_2 气体经湿式气体流量计测量后放空。

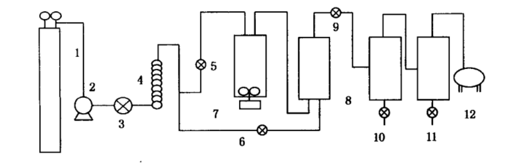


图 1-3　超临界络合萃取流程图

1—二氧化碳钢瓶；2—压缩机；3—稳压阀；4—预热器；5—开关阀 1；6—开关阀 2；7—液体萃取罐；8—固体萃取罐；9—减压调节阀；10—一级分离罐；11—二级分离罐；12—湿式流量计

萃取温度、萃取压力、超临界 CO_2 流体的流速、被萃物的水含量以及修饰剂对超临界络合萃取汞离子均有影响，其研究结果为：

压力是影响超临界络合萃取的一个重要因素。随着萃取压力的增加，萃取率呈不断增加的趋势。这是因为随着萃取压力的增加，超临界 CO_2 流体的极性和密度增加，使得其溶解能力也增加，都有利于络合剂 A 和所形成的 HgA 溶解在超临界 CO_2 流体中。所以，络合剂 A 对汞离子的络合萃取应在较高的压力下有较好的萃取效果。

温度同样是影响超临界络合萃取的一个重要因素。在两个不同的萃取压力条件(即 20MPa 和 16MPa)下，萃取率随着温度的升高而增加。在相同的温度条件下，20MPa 时的萃取率要比 16MPa 时的萃取率高。随着萃取温度的升高，络合剂 A 和生成的 HgA 的挥发性增加，使它们在超临界 CO_2 流体中的溶解度增加；同时，随着萃取温度的升高，络合剂 A 与汞离子络合反应的速度也增加。但是萃取温度的升高使超临界 CO_2 流体的密度降低，从而使它对络合剂和络合物的溶解能力降低。在它们的共同影响作用中前两个因素比第三个因素的效应要大，所以，随着萃取温度的升高，萃取率相应增加，但在一定条件下有一最适宜的萃取温度。

在超临界络合动态萃取过程中，超临界 CO_2 流体的流速会影响络合剂 A 和 HgA 在超临界 CO_2 流体中溶解的传递过程。在一定的萃取压力(20MPa)和萃取温度(45℃)条件下，随着流速的增加，萃取率先稍有增加然后下降。在较低的流速下，超临界 CO_2 流体在被萃取物表面所形成的滞留层是络合剂和络合物的传质的主要阻碍。随着流速的增加，滞留层变薄，传质速率和萃取率都增加。在高流速下，超临界 CO_2 流体的停留时间过短，不利于络合剂和络合物的溶解，因而，随着流速的增加萃取率很快下降。

实际体系的被萃取物中都将含有一定的水量。随着被萃取物水含量的增加，络合剂 A 对汞离子的络合萃取率也增加。水的存在可以使被萃取物载体发生膨胀，从而有利于超临界 CO_2 流体深入到被萃物载体的内部和有利于汞离子以及络合物从被萃物载体到超临界流体的传递过程。同时，水分子可以强化汞离子的水化作用。所有这些因素都有利于汞离子的萃取。

CO_2 是非极性的流体，这不利于其对络合剂 A 以及络合物 HgA 的溶解。如果在超临界 CO_2 流体中加入一些有极性的修饰剂，萃取体系的极性就会得到改善。不同修饰剂如甲醇、二氯乙烷、正己烷等的物性性质如表 1 - 3 所示。

表1-3 一些改性修饰剂的物理和化学性质

修饰剂	作用力	偶极矩	酸碱性
甲　醇	诱导偶极矩、氢键	2.9	$pK_a = 16$
乙　酸	诱导偶极矩、氢键，$\pi-\pi$ 键	1.7	$pK_a = 4.8$
二氯甲烷	诱导偶极矩	1.6	中性
甲　苯	诱导偶极矩、色散力，$\pi-\pi$ 键	0.4	中性
正己烷	色散力	0.0	中性

加入修饰剂对络合剂A超临界络合萃取汞离子的影响结果如表1-4所示。

表1-4 不同改性修饰剂对萃取效果的影响

$P = 20MPa$，$T = 45℃$				
修饰剂	修饰剂加量/ml	萃取时间/min	流速/(l/min)	萃取率 E/%
乙　酸	150	84	47.62	88.98
甲　醇	150	85	47.06	79.53
二氯甲烷	150	86	46.51	77.95
甲　苯	150	87	45.98	66.93
正己烷	150	90	44.44	62.20

在改善络合剂A对汞离子的萃取方面，一些极性的修饰剂，如甲醇、二氯甲烷和乙酸是比较有效的，而一些非极性的修饰剂，如正己烷和甲苯基本上没有效果。所以，拥有酸性(或碱性)特征和较大偶极矩的修饰剂在金属离子的超临界络合萃取中起到很重要的作用，这些修饰剂通过改善超临界流体的极性进而改善了对汞离子的萃取效果。

此外，该技术对核废料的治理与清除领域也有明显的益处，它能减少或避免二次废物的生成。利用超临界流体萃取技术萃取环境样品中的金属离子，已作为处理被各种金属离子污染的工业场所的有效方法。Ashraf - khorassani 等[56]就用纯 CO_2 加甲醇作改性剂的超临界 CO_2 流体成功地从淤泥、飞灰、土壤、滤纸、沙等不同物质中萃取了汞离子及其化合物。

1.7 超临界流体萃取技术用于环境分析测试

在环境保护方面，超临界流体还有一些特殊的应用。随着人们对环境和健康问题的日益重视，要求对环境中的一些化学物质进行定量的检测，以监督和改善环境质量。超临界流体萃取测试是利用超临界流体作萃取剂，利用其在超临界状况时对有机污染物具有极强的溶解能力，而在常温常压条件能够萃取出来的特点，对大气、土壤、水样等所含污染物进行测试。目前使用最多的是大气污染物和土壤中污染物萃取测试，该测试方法的特点是：①能满足测试样品复杂性要求；②能满足微量污染物分析的要求；③超临界流体萃取过程中，所使用的超临界流体为无毒气体，不对环境造成二次污染，也有利于操作人员身体健康；④测试成本低廉；⑤易于在线联用，可对污染物进行选择性萃取。

超临界流体在分析测试方面的应用包括样品处理和用作色谱的流动相。环境检测一般要取空气、水和生物样、土壤和沉积物等环境介质中提取某些污染物来分析环境质量。环境样品基体复杂，分析对象含量低，且以多相非均态的形式存在居多，因此，样品的前处理在整个分析过程中尤为重要[58]。样品的处理方面有传统的溶剂萃取法和索氏萃取法，还有近些年新发展起来的吹扫捕集、超临界流体萃取、固相微萃取、膜抽提、微波溶出等多种方法，其中，超临界流体萃取法发展最为迅速。

在传统的环境分析技术中，有许多样品的制备也是采用萃取的方法，但所用的溶剂大多有毒性，而且价格较高。超临界流体萃取由于其高效、快速、后处理简单等特点，大大减少了样品的用量，缩短了样品的处理时间，可以在数分钟或数小时内完成传统方法几十小时的工作量。表 1-5 列出了传统的液液萃取法与超临界流体萃取法测定城市灰尘中多环芳烃的萃取情况。可见，超临界流体萃取各步所用的时间相对于传统的萃取法而言，大大缩短，分析测定过程更为简便，效果也好。实践证明，处理含痕

量甚至是超痕量石油、多环芳烃、农药或酚类物质不同形态的样品，超临界流体萃取法耗时短，污染小，选择性好，易与气相色谱、高效液相色谱、红外光谱及超临界流体色谱等分析技术联用，可实现自动化分析[59~61]。另外，超临界流体的溶解力可随萃取压力和温度变化，易于调节。这种可变的溶解力为选择性萃取提供了可能，对有效处理基体复杂的各类样品尤为重要。据报道[62]，处理相同的材料，传统的索氏提取法一般需 48h 才能完成，而采用超临界流体萃取技术只需 10min。多氯代二苯对二基英($PCDD_5$)为极强毒性的一类化合物，其 1g 剂量可以毒死 2 万人，垃圾焚烧时容易产生该成分进入大气，对环境危害极大。由于氯代芳烃化合物能长期残存于环境中，是最有害的环境污染物之一，许多研究人员对环境中的这些化合物的定量检测做了大量的工作[63~66]。Tarek 等人[67]用超临界 CO_2 流体萃取城市空气中总悬浮颗粒物中的烷烃类化合物，当反应器升压至 30MPa、45℃时，可以直接萃取出来，萃取的选择性达 80%～90%。

表 1-5　萃取方法比较

参　　数	传统萃取法	不联机 SFE	联机 SFE
所需样品量/mg	1000	20	2
所需溶剂量/mg	450	3	0
萃取时间/h	48	1	0.25
萃取液浓缩时间/min	180	0～10	0
萃取浓缩分析所用时间/min	960	20	20
每个样品完成分析所用时间/h	72	2	1

对于水环境(河流、海洋等)中污染物的监测，由于一些鱼类能在体内聚集环境中的有害物质，可以作为河流、海洋等水环境中含污染物多少的标志样品，目前，世界上许多环境检测与监督机构都采用鱼体内组织成分分析的方法来确定环境污染的程度。传统的分析法是用有机溶剂萃取鱼组织中的有毒成分，然后进行浓缩和纯化，过程繁琐，效率低，而用超临界 CO_2 流体萃取鱼组织中有毒化学物质并进行分析，可克服一般分析过程中利用有机

溶剂萃取所带来的繁琐的浓缩和纯化步骤，从而提高了分析数据的准确性和分析效率。K. S. Nan 等[68]进行了这方面的工作，取得了满意的分析结果。

通常，大多数农药对温度较为敏感，在高温下易分解，且不少农药不含发色基团，因此，使用气相色谱法和液相色谱法难以对农药，特别是痕量水平的农药残留量进行分析，但超临界流体色谱却能很方便地将其分离和分析。例如从虫黄菊花中萃取的天然杀虫剂除虫菊酯对昆虫的毒性很大，而对热血动物无任何危害，其有效成分随时间逐渐分解，不残存于环境中，有环境自净的作用。据国外报道[69]，用超临界萃取过程提取除虫菊酯杀虫剂的投资规模和操作费用几乎是多级有机溶剂萃取法的一半。

超临界流体色谱(SFC)的流动相不同一般的气体或液体，而是采用临界温度及临界压力以上的高度压缩的气体作为流动相，其密度比一般气体大得多，而与液体相似，又称为高密度气相色谱法或高压气相色谱法。研究较多的是 CO_2 超临界色谱。由于超临界流体色谱兼具气相色谱的高速度、高效率和液相色谱的选择性强、分离能力强等优点，从而为分析有机化合物开辟了新途径，日益受到人们的重视[70~76]。近年来，超临界流体色谱(SFC)技术在分析测定有毒、有害废物方面发挥了巨大的作用。目前，超临界流体色谱在环境保护方面的应用也越来越广泛，主要应用于对热不稳定性、高相对分子质量、强极性和非挥发性化合物的分析。据报道[77]，使用液晶石英弹性毛细管柱，CO_2 为流动相，在温度 96℃、压力 90～190kPa 的条件下，在 28min 内使 10 种多环芳烃化合物全部得到分离。Poy[78]用含甲醇质量分数 2% 的 CO_2 为流动相，成功地分离了极性化合物和多环芳烃。

超临界流体技术作为样品分离和预处理手段已被世界各国越来越多的实验室所接受，如超临界流体(SF)核磁共振(NMR)时，一是因其低黏度可使测定信号显著变窄，提高分析精度；二是可用 NMR 测定以前在常规的 NMR 溶剂中无法测定的非常

活泼的化合物。此外，利用超临界流体萃取技术还可制成超临界流体色谱仪(SFC)。超临界流体色谱是介于气相色谱(GC)和液相色谱(LC)之间的一种色谱技术，其操作原理与普通的气相色谱和液相色谱相同，都是利用溶解能力的不同将混合物分离，不同点在于超临界流体色谱的流动相是超临界流体。根据超临界流体的特性，可以通过调节温度和压力改变超临界流体密度的方法来改变超临界流体的溶解能力。这样，与普通色谱技术相比，大大提高了分离能力。由于超临界流体色谱兼有气相色谱(GC)和液相色谱(LC)的特长，因此不但可配备 GC、LC 法的各种检测器外，还可与质谱(MS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等联用，这样就大大提高了监测仪器的灵敏度和分辨率，提高分析效果和准确度，如 SFC－8000 型超临界色谱仪的研制成功，不仅填补了国内空白，而且使环境监测技术上了一个新台阶。黄威冬等[79]采用超临界流体色谱与傅里叶变换红外光谱联用技术分析了萘等 5 种多环芳烃混合物。结果表明，超临界流体色谱与傅里叶变换红外光谱联用系统是分析鉴定多环芳烃的一种有效手段，且具有实验条件温和、分析时间短及分离效率高等特点。另有文献报道，采用超临界流体色谱与超临界流体色谱联用技术分析鉴定高相对分子质量的芳香族化合物也取得了令人满意的效果。Bertsch 和 France 采用超临界流体色谱技术分别成功地分离、测定了杀虫剂、除草剂量和氯苯胺灵等 4 种氨基甲酸酯类农药。

游静等人[80,81]采用超临界流体萃取与气相色谱/质谱联用的方法，在 20.6MPa、80℃下，用甲醇作改性剂，用 CO_2 作为超临界萃取介质，对兰州市大气飘尘中的有机污染物进行了静态萃取，10min 后再以 0.5mL/min 的流动速度动态萃取 30min，对实际样品进行定性定量的分析，共检测出 69 种有机污染物，其中包括 15 种 PAHs 类强致癌性污染物。结果证实，将超临界流体萃取技术与气相色谱/质谱联用检测飘尘中污染物的方法是可行的，且方法简便、快速，数据准确率高。

通过以上分析可以看出，超临界流体萃取技术在环境保护方面具有高效、快速等特点，在环境分析、废物处理等方面显示出广阔的应用前景。随着对超临界流体萃取技术的基础理论问题(如高压流体相平衡、萃取机理等)和一系列工艺技术问题(如高压设备中的固体连续进料、工艺参数和设备的优化选择、放大规律以及高压条件下的分析测试等)的进一步研究，超临界流体萃取技术及其延伸出的超临界流体色谱技术在环境科学方面是一种非常有效的分析检测手段，将日益得到广泛应用并产生巨大的经济和社会效益。

1.8 超临界流体萃取燃煤脱硫

煤炭燃烧时释放出大量的 SO_2，造成严重的大气污染。煤中的硫以 3 种形式存在，硫酸盐以 $CaSO_4$、Na_2SO_4 等形式存在，在燃烧温度不高($< 800℃$)时，硫固定在煤中，是“无害硫”；硫化物中的硫主要以黄铁矿的形式存在，如 FeS 等；有机硫是以各种官能团的形式存在于煤的有机分子结构中，如含硫氨基酸、硫醇等。传统的物理、化学方法脱硫只能脱前两种硫分，对有机硫的脱除效果甚微，而超临界流体萃取技术在脱除无机硫的同时，还可以有效脱除有机硫。

国外学者曾进行过间歇式超临界流体萃取脱硫的研究，但离工业运行还有一定距离。国内郭树才、李文[82]采用醇碱和醇水作为萃取剂，在半连续式反应器中对含硫 4.9% 的变质煤进行超临界流体萃取脱硫，使用 5%KOH 乙醇溶液作萃取剂，其脱硫率接近 60%；通过 Mossbauer 和 X 射线光电子能谱(XPS)分析认为，包含亲核取代、热解和氧化热解等反应，KOH 的存在使得煤中 C—S 键更容易断裂；在萃取脱硫过程中，黄铁矿(FeS)转化为磁黄铁矿(FeS_{1-x}) 和陨铁矿，转化的程度取决于反应温度。胡浩权等人[83]发现煤经吡啶或四氢呋喃溶胀处理后，可以明显改善萃取过程的转化率，有利于煤的萃取脱硫。

1.9 超临界CO_2流体萃取技术用于替代传统工艺助剂或溶剂

超临界 CO_2 可以很好地溶解相对分子质量较小的有机化合物，若添加适当的表面活性剂，使聚合物、重油、石蜡、蛋白质等许多相对分子质量较大的物质也可以在超临界 CO_2 中溶解，因此，超临界 CO_2 可用于取代传统工艺助剂或溶剂，减少挥发性有机溶剂的排放。

(1) 替代喷涂料溶剂

涂料中使用的挥发性有机溶剂，直接危害施工人员的健康，污染大气，严重威胁人类的生存环境。据估计，全世界每年消耗约2.2亿吨的涂料，其中几百万吨的挥发性有机溶剂经过挥发进入到大气中[84]。使用环境友好的超临界 CO_2 代替传统喷涂料过程中的快挥发溶剂，仅保留原溶剂总量1/5～1/3的慢挥发溶剂，可获得良好的喷涂质量。实践证明，这种新的喷涂系统能大大减少污染环境的挥发性有机溶剂的排放，同时改善施工环境，有利于操作人员的身体健康[85,86]。

(2) 替代清洗剂

在机械、电子、医药和干洗等行业中普遍采用挥发性有机溶剂来进行清洗，会带来大气污染和人身危害等问题。由于许多工业材料在超临界 CO_2 中的溶解度较低，美国北卡罗莱纳大学的J. D. Desimore等人设计了一种含氟化合物表面活性剂，可使聚合物、重油、石蜡、蛋白质等许多相对分子质量较大的物质能在超临界 CO_2 中溶解，因此可使用超临界 CO_2 代替传统有机溶剂作为工业清洗剂。超临界 CO_2 清洗技术可减少有毒有机物的排放，不污染环境，与用水或溶剂的常规清洗技术相比，可降低清洗费用，清洗部件不需干燥处理，可缩短清洗时间，实现清洁生产工艺[87]。

(3) 替代发泡剂

传统生产聚苯乙烯泡沫塑料使用的发泡剂是一种破坏大气臭氧层的有毒的挥发性有机溶剂。为解决发泡剂带来的环境污染问

题，研究人员用超临界 CO_2 代替传统的有机溶剂，并取得了成功。超临界 CO_2 可使处于熔融状态的聚合物产生微孔密度大于1012个/cm^2 的泡沫塑料，所得产品的强度、韧性、耐冲击力能保持与未发泡聚合物相同的水平，而密度大大降低。用超临界 CO_2 发泡技术生产聚苯乙烯泡沫塑料不仅可避免排放有毒有机物，改善环境，而且可减少原料消耗，降低成本[88]。

(4) 替代印染溶剂

传统的印染工业使用大量水作为溶剂，染色时需要消耗大量的水溶解染料，同时需要消耗大量的能量来干燥，并产生大量的废水。目前，运用超临界 CO_2 作为印染溶剂成为清洁无污染染色的研究热点。使用超临界 CO_2 与染料混合，由于该混合物具有低黏度和高扩散速率的特性，能很快地渗透进入被印染物，适当控制压力能将染料保留在被印染物里，减压后过多的染料能被回收再次利用，同时省去干燥工艺[89~91]。

参 考 文 献

1 周本省．工业水处理技术．北京:化学工业出版社,1996

2 程健．超临界流体萃取技术进展．世界石油科学,1993,1:70~78

3 陈楚良．超临界流体萃取法．上海环境科学,1994,13(4):19~21

4 宋启煌,宋照斌,高红莲．超临界流体技术发展新动向．现代化工,1996,11:16~19

5 贾金平,何翊．超临界流体的应用现状．化学世界,1998,1:3~6

6 廖传华,黄振仁．超临界 CO_2 流体萃取技术——工艺开发及其应用．北京:化学工业出版社,1998

7 朱自强．超临界流体技术——原理和应用．北京:化学工业出版社,2000

8 张镜澄．超临界流体萃取．北京:化学工业出版社,2001

9 R. Vollbrecht. Extraction of hope with supercritical CO_2. Chem. INd., 1982,12:397~399

10 D. F. Williams. Extraction with supercritical gases. Chem. Eng. Sci., 1981,36(11):1769~1789

11 朱海．超临界流体萃取与环境保护．化工环保,1994,14(1):12~17

12 陈开,李凡修,梅平．超临界流体技术在环境保护中的应用．环境污染治理技术与设备,2003,4(2):59~62

13 宫艳玲,马沛生,王军,等．超临界流体在化工环境保护中的应用．化工进展,

2001,8:1～5

14 林俊岳,罗秋燕．超临界流体在环保中的应用．天津化工,2003,17(1):28～30

15 李会鹏,亓玉台,秦树仁,等．超临界流体技术及其在石油化工中的应用．抚顺石油学院学报,1998,18(1):21～25

16 赵锁奇,王仁安,杨光华．固体——超临界流体相平衡的分子热力学模型．化工学报,1996,47(5):547～553

17 赵胜利,亓玉台,秦树仁,等．超临界流体技术在环境保扩中的应用．石油化工高等学校学报,1999,12(1):48～53

18 陶小工,梅成效,王挺．超临界流体技术在环境保护中的应用研究．化工矿物与加工,2003,4:33～37

19 K.Zosel. Separation with supercritical gases, practical applications. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1978,17:702～708

20 谭飞,沈忠耀,杨基础,等．用超临界 CO_2 提取乙醇．化学工程,1988,16(4):8～13

21 Cotterman R. L. ,Dimitrelis, D. Prausnitz,J. M., Supercritical fluid extraction calculations for high - boiling petroleum fractions using propane: application of continuous thermodynamics Ber Bunsen - ges. Phys. Chem., 1984,88(9):796～801

22 Plautaits M. E., M. L. Gilbert. Separation of ethanol - water mixture with Supercritical fluids. 2nd World Congress of Chemical Engineering, 1981, Montreal(Canada).

23 Ringhard P. H., Kipfler F. C., Presented at the 186th national meeting of the American Chemical Society, September 1983, Washington D. C..

24 E. Knez et al.. Treatment of pesticide polluted water with supercritical CO_2. Proceedings of the first International Symposium on Supercritical Fluid, 1988, Nice France.

25 Y. Ikushima et al.. Extraction of biologically active and toxic substances with supercritical Carbon dioxide. Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids, 1988, Nice France.

26 Modell M., Process using a supercritical fluid for regenerating synthetic organic polymeric adsorbents and wastewater treatment embodying the same, US 4061566, 1977

27 Modell M., Wastewater treatment with desorbing of an adsorbate from an adsorbent with a solvent in the near critical state. DE2716798, 1977

28 Modell M., Defilippi, R. P., Krukonic, V., et al., Supercritical desorption of phenol from activeated carbon. Program - Bienn. Conf. Carbon, 1979. 14

29 Fetzer J. C., Graham, J. A., Arrendale, R. F., Characterization of carbonaceous materials using extraction with supercritical pentane. Sep. Sci. Technol. 1981, 16(1): 97～111

30 Nelson S. R. Gearhart, J. A., Upgrading heavy residuals and heavy oils with rose. Energy Processing, 1983, 75(5):34～40

31 David L. Tomasko Macnaughton, Stuart J., Foster neil R. Eckert charles A. Removal of pol-

lytants from solid matrixes using supercritical fluids. Separation Science and Technology, 1995, 30(7~9):1901~1915

32 Stuart J. Macnaughton, Neil R. Foster, Supercritical Adsorption and Desorption Behavior of DDT on Activated Carbon Using Carbon Dioxide Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1): 275~282

33 Chung-Sung Tan, Din-Chung Liou, Modeling of desorption at supercritical conditions, AIChE J., 1989, 35(6):1029~1031

34 Nakai Toshihiro et al., Adsorption of organic chloro compounds by activated carbon and its regeneration by supercritical carbon dioxide. Nippon Kagaku Kaishi, 1994, 4:371~375

35 刘勇弟．活性炭的超临界 CO_2 再生(博士学位论文). 上海:华东理工大学, 1999

36 Defilippi R. P., Robey R. J.. Supercritical Fluid regeneration of adsorbents. Project Summary 1983, EPA-600/52-83-038, Washington D. C..

37 Pricht R. D., Dillman, T. R.; Burke, D. J.. Regeneration of odsorbents by a supercritical fluid. AIChE Symp. Ser., 1982, 78(219):136~149

38 Eckert, Charles A.; Van Alsten, John G.; Stoicos, Thomas, Supercritical fluid processing. Enviorn. Sci. Technol., 1986, 20(4):319~325

39 Eppig C, P. et al.. Supercritical fluid regeneration of activated carbon used for volatile organic compound vapor adsorption, 1981, EPA-600/2-82-067, Waxhington D. C..

40 S. R. Nelson et al.. Energy Processing(Canada), 1983, 75(5):34~39

41 金一中,陈小平．含油污泥处理技术进展．环境污染与防治.1998,20(4):30~32

42 Hurren D., Supercritical Fluid Extraction with CO_2. Filtration and Separation,1999,36(3):25

43 Fu H., Matthewa M. A., Langdon S. W., Recycling Steel from Gringing Swarf. Waste Managenment,1998,18(5):321~329

44 赵胜利,亓玉台,秦树仁,等．超临界流体技术在环境保护中的应用．石油化工高等学校学报,1999,12(1):48~53

45 Jya J., yun Yu. Romoval of Organophosphate Pesticides from Waste Water by Supercritical Carbon Dioxide Extraction. Water Research,2002,36(4):1095~1101

46 卢子扬,柴小军,许宝泉,等．用超临界 CO_2 直接接触法处理水中敌敌畏的研究．甘肃环境研究与监测,2001,14(2):74~75

47 武正华．超临界 CO_2 处理含氰废水初步研究．环境导报,1998,5:15~17

48 卢子扬,许宝泉,高建力,等．用超临界流体技术处理水中的难分解有害化合物．甘肃环境研究与监测,1997,10(2):24~28

49 Paulaitis Michael E., Chemical engineering at supercritical fluid conditions. Ann. Arbon Science Publishers,1983

50 赵锁奇,许志明,胡云翔,等．超临界流体萃取分馏仪——石油重质油的深度精密分离技术．石油仪器,2001,15(4):14~15

51 D. Cassat, M. Perrut. Extraction of PCB from contaminated soils by supercritical CO_2. Proceedings of the International Symposium on Supercritical Fluids, 1988, Nice France.
52 于恩平．用超临界萃取方法处理多氯联苯．北京化工学院学报,1994,4:11~14
53 Snyder J. L., Grob R. L., Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and soxhlet extraction for selected pesticides. Anal. Chem., 1992, 64(1):1940~1946
54 Langenfeldetal J. J., Hawthome S. B., Miller D. J., Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heterogeneous environment samples with carbon dioxide and levated temperatures. Anal. Chem., 1995, 67:1727~1736
55 张艳君．金属离子的超临界流体萃取技术的进展．理化检验(化学分册),2001,37(12):675~678
56 Ashraf-khorassani M., Supercritical fluid extraction of mercury(II) ion via situ chelation and preformed mercury complexes from different matrices. Anal. Chim. Acta,m 1999, 379(1):1~2
57 马俊芬
58 游静,王国俊,俞惟乐．超临界流体萃取在环境分析中的应用．色谱,1997,17(1):31~35
59 Pyo D., Separation of Vitamins by Supercritical Fluid Chromtography with Water Modified Carbon Dioxid as the Mobile Phase. Journal of Biochemical and Biopyhsical,2000,43(1):113~123
60 毛煜,杨峰．超临界流体技术应用进展．化学研究与应用,2001,13(2):111~115
61 Berg B. E., Lund H. S., Kringstad A., et al., Chemosphere,1999,38(3):587
62 葛毅强,蔡同一．超临界流体萃取技术在农产品加工中的应用．世界农业,2001,2:45~48
63 游静,陈淑莲,王国均．超临界流体萃取大气飘尘中有机污染物的分析．分析测试技术与仪器,1999,5(2):89~93
64 France J. E., Propertities of water. HRC & CC,1988,11(10):692~696
65 周长利,崔兆杰,高连存,等．土壤中烃类污染物的超临界流体萃取．分析化学,1997,25(2):796~799
66 周希圣,严文瑶．超临界流体萃取技术的应用．江苏石油化工学院学报,1997,2:53~57
67 Tarek M. F., Michael E. P., Modifier effects in the supercritical fluid extraction of solutes from clay and plant materials. Anal. Chem., 1993, 65(10):1462~1469
68 K. S. Nam et al.. Supercritical extraction of hazardous chemicals from fish tissue. Proceedings of the first International Symposium of Supercritical Fluids, 1988, Nice France.
69 Sims M.. Process uses liquid CO_2 for botanical extractions. Chem. Eng., 1982, Jan.89(5):50~51
70 高连存,张春旭,崔兆杰,等．大气有机污染物的吸附剂富集——超临界流体萃取——色质联用分析．环境化学,1997,16(3):284~289

71 张莘民．超临界流体色谱分析有机污染物．上海环境科学,1994,13(4):19～21
72 黄德．超临界流体色谱进展．色谱,1987,5(5):287～294
73 高连存,李红莉,崔兆杰,等．多元醇非离子表面活性剂 Span 的毛细管超临界色谱分析．环境化学,1997,16(5):487～491
74 高连存,李红莉．聚氧乙烯型非离子表面活性 Triton X－100 和 Tween－60 的毛细管超临界流体色谱分析．分析测试技术与仪器,1997,3(1):24～29
75 O'Neill Mp, Solvatochromic parameters and solubilities in supercritical fluid system. Can. J. Chem.,1993,71(11):1834～1837
76 Joseph Mlevy, Multidimensional super fluid chromatography and supercritical fluid extraction. Chromatographic Science,1989,27:341～346
77 李红莉,戴金平．超临界流体色谱在环境分析中的应用．山东环境,1998,3:16～18
78 Pyo Dongjin, New Device for Controlling the Amount of Methanolinn Carbon Dioxide Mobile Phase for Supercritical Fluid Chromatography. Microchemical Journal,2001,68(2):183～188
79 黄威冬,王青海,朱道乾,等．多环芳烃在线毛细管超临界流体色谱/傅里叶变换红外光谱联用分析方法．色谱,1992,11(2):61～63
80 游静,尤进茂,王国俊．用离线超临界流体萃取——气相色谱/质谱考察兰州市大气层中有机污染物．环境化学,1998,17(6):588～594
81 游静,陈云霞,王国俊．超临界流体萃取用于水中有机污染物的富集．分析化学研究简报,1999,27(3):337～341
82 郭树才,李文．煤的超临界萃取脱硫．洁净煤技术,1997,3(2):21～25
83 胡浩权,钱晖,郭树才．溶胀预处理改善煤超临界萃取研究．燃料化学学报,1997,25(3):223～226
84 陈湘南．环境保护与涂料的开发动向．中国涂料,1998,5:43～48
85 Lewis J., Argyropoulos J. N., Nielson K. A., Supercritical Carbon Dioxide Spray Systens. Metal Finishing,2000,98(6):254～262
86 曹维良,刘鑫．超临界喷涂技术及其热力学基础．中国表面工程,2000,13(2):10～13
87 Fu H., Matthews M. A., Comparison between Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Aqueous Surfactant Washing of an Oily Machining Waste. Journal of Hazardous Materials, 1999,67:197～213
88 闵恩泽,吴巍．绿色化学与化工．北京:化学工业出版社,2000
89 Park M. W., Bae H. K., Dye Distribution in Supercritical Dyeing with Carbon Dioxide. The Journal of Supercritical Fluids,2002,22(1):65～73
90 Beltrame P. L., Castelli A., Selli E., et al., Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide. Dyes and Pigments,1998,39(4):335～340
91 廖传华,朱跃钊,柴本银,等．超临界流体染色技术的应用与研究进展．化工进展,2006

第2章 超临界水氧化技术

超临界水氧化技术(Supercritical Water Oxidation，简称 SCWO)是在温度超过水的临界温度(374.3℃)、压力超过水的临界压力(22.1MPa)条件下，以氧气(或空气中的氧)作为氧化剂，以超临界水作为反应介质，使水中的有机物与氧化剂在均一相(超临界流体相)中发生强烈的氧化反应的过程。在高温高压和富氧条件下，氧化反应完全、彻底，有机物有很高的分解效率，有机物被转化成 CO_2 和水，有机物中的 N 转变成 N_2 和 N_2O，S 和卤素等则生成硫酸根离子的卤素根离子的无机盐沉淀析出[1,2]。

在超临界水氧化技术中，使用过氧化氢(H_2O_2)水溶液与含有机物水溶液混合，进入反应器中，过氧化氢热分解产生的氧气作为氧化剂，在温度和压力达到水的超临界状态($T \geq 374.3℃$，$p \geq 22.1MPa$)下发生氧化反应。使用 H_2O_2 作氧化剂可省去供气设备，减少投资，但氧化效果会受到影响。

2.1 超临界水及其特性

2.1.1 超临界水

通常情况下，水以蒸汽、液态和冰三种常见的状态存在，且属极性溶剂，可以溶解包括盐类在内的大多数电解质，对气体溶解度则大不相同，有的气体溶解度高，有的气体溶解度微小，对有机物则微溶或不溶。液态水的密度几乎不随压力升高而改变，但是如果将水的温度和压力升高到临界点($T \geq 374.3℃$，$p \geq 22.1MPa$)以上，则会处于一种不同于液态和气态的新的状态——超临界态[3]，该状

态的水即称为超临界水，水的存在状态如图2－1所示。在超临界条件下，水的性质发生了极大的变化，其密度、介电常数、黏度、扩散系数、电导率和溶解性能都不同于普通水。

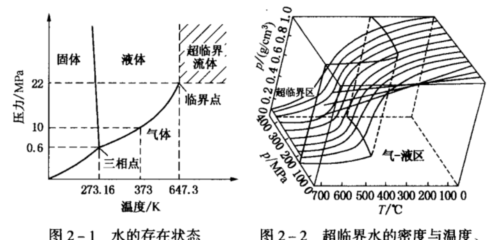


图 2－1　水的存在状态

图 2－2　超临界水的密度与温度、压力变化关系

2.1.2　超临界水的特性

(1) 超临界水的密度

超临界水可以通过改变其压力和温度使其控制在气态和液态之间。临近临界点时，水的密度随温度和压力的变化而在液态水(密度为 $1g/cm^3$)和低压水蒸气(密度小于 $0.0011g/cm^3$)之间变化，临界点的密度为 $0.326g/cm^3$。典型的超临界水氧化是在密度近似 $0.1g/cm^3$ 时进行的。超临界水的密度与温度、压力的变化关系如图 2－2 所示。

(2) 超临界水的氢键

水的一些宏观性质与水的微观结构有密切联系，它的许多独特性质是由水分子之间的氢键的键合性质来决定的，因此，要研究超临界水，应该对处于超临界状态下的水中的氢键进行研究。

Kalinichev 等通过对水结构的大量计算机模拟得到了水的结构随温度、压力和密度的变化而变化的规律，温度对氢键总数的影响极大，使其速度降低，并破坏了水在室温下存在的氧的化学结构；在室温下，压力的影响只是稍微增加了氢键的数量，同时

稍微降低了氢键的线性度。Ikushima 认为，当水的温度达到临界点时，水中的氢键相比亚临界区时有一个显著的降低；Walrafen 等提出，当温度上升到临界温度时，饱和水蒸气中的氢键的增加值等于液相中氢键的减少值，此时液相中的氢键约占总量的17%。Gorbuty 等则利用 IR 光谱研究了高温水中氢键度 X 与温度 T 的关系，其关系式为

$$X = -8.68\times10^{4}(T+273.15)+0.581 \qquad (2-1)$$

式(2－1)描述了在 280～800K 的温度和密度 0.7～1.9g/cm^3 范围内 X 的数值。该式表征了氢键对温度的依赖性，在 298～773K 的范围内，X 与温度大致呈线性关系。在 298K 时，水的 X 值约为 0.55，意味着液体水中的氢键约为冰的一半，而在 673K 时，X 约为 0.3，甚至到 773K 时，X 值也大于 0.2。这表明在较高的温度下，氢键在水中仍可以存在。

(3) 超临界水的介电常数

在常温、常压水中，由于存在强的氢键作用，水的介电常数较大，约为 80。但随着温度、压力的升高，水的介电常数急剧下降。在 130℃、水密度为 900kg/m^3 时，水的介电常数为 50；在 260℃、水密度为 800kg/m^3 时，水的介电常数为 25；而在临界点，水的介电常数约为 5，与己烷(介电常数为 2)等弱极性溶剂的值相当。

总的来说，水的介电常数随密度的增加而增大，随压力的升高而增加，随温度的升高而减少。介电常数 $\varepsilon(p)_T$ 和 $\varepsilon(T)_p$ 的变化是单调的，它们的偏微分在临界区呈指数增加，而在临界点趋向无穷。水的介电常数的负倒数($-1/\varepsilon$)对温度和压力的偏微分，既限定了影响高温高压溶质热力学行为的溶剂的静电性质，又控制着临界区溶质的热力学行为。

介电常数的变化会引起超临界水溶解能力的变化。当水在超临界状态时，如 673.15K 和 30MPa 时，其介电常数为 1.51。这样，超临界水的介电常数大致相当于标准状态下一般有机物的值，此时水就难以屏蔽掉离子间的静电势能，溶解的离子便以离

子对形式出现。超临界水表现出更近似于非极性有机化合物，成为对非极性有机化合物具有良好溶解能力的溶剂。相反，它对于无机物质的溶解度则急剧下降，导致原来溶解在水中的无机物从水中析出。

(4) 超临界水的离子积

水的离子积与密度和温度有关，但密度对其影响更大。密度越大，水的离子积越大，在标准条件下，水的离子积是 10^{-4}，在超临界点附近，由于温度的升高，使水的密度迅速下降，导致离子积减小。比如在 450℃和 25MPa 时，密度为 0.17g/cm^3，此时离子积为 $10^{-21.6}$，远小于标准条件下的值。而在远离临界点时，温度对密度的影响较小，温度升高，离子积增大，因此在 100℃和密度为 1g/cm^3 时，水将是高度导电的电解质溶液。

(5) 超临界水的黏度

液体中的分子总是通过不断地碰撞而发生能量的传递，主要包括：1)分子自由平动过程中发生的碰撞所引起的动量传递；2)单个分子与周围分子间发生频繁碰撞所导致的动量传递。黏度反映了这两种碰撞过程中发生动量传递的综合效应。正是这两种效应的相对大小不同，导致了在不同区域内水黏度的大小变化趋势不同。一般情况下，液体的黏度随温度的升高而减少，气体的黏度随温度的升高而增大。常温、常压液态水的黏度约为 0.001Pa·s，是水蒸气黏度的 100 倍。而超临界水(450℃、27MPa)的黏度约为 0.298×10^{-2}Pa·s，这使得超临界水成为高流动性物质。

(6) 超临界水的热导率

液体的热导率在一般情况下随温度的升高略有减小，常温常压下水的热导率为 0.598W/(m·K)，临界点时的热导率约为 0.418W/(m·K)，变化不是很大。

热导率与动力黏度具有相似的函数形式，但热导率的发散特征比动力黏度强，并且热导率没在局部最小值。

(7) 超临界水的扩散系数

超临界水的扩散系数虽然比过热蒸汽的小，但比常态水的大

得多，如常态水(25℃、0.1MPa)和过热蒸汽(450℃、1.35MPa)的扩散系数分别为$7.74\times10^{-6}cm^2/s$和$1.79\times10^{-3}cm^2/s$，而超临界水(450℃、27MPa)的扩散系数为$7.67\times10^{-4}cm^2/s$。

根据Stocks方程，水在密度较高的情况下，扩散系数与黏度存在反比关系。高温、高压下水的扩散系数除与水的黏度有关外，还与水的密度有关。对于高密度水，扩散系数随压力的增加而增加，随温度的增加而减少；对低密度水，扩散系数随压力的增加而减少，随温度的增加而增加，并且在超临界区内，水的扩散系数出现最小值。

(8) 超临界水的溶解度

重水的Raman光谱结果表明在超临界状态下水中只剩下少部分氢键，这些结果意味着水的行为与非极性压缩气体相近，而其溶剂性质与低极性有机物近似，因而碳氢化合物在水中通常有很高的溶解度。例如：在临界点附近，有机化合物在水中的溶解度随水的介电常数减小而增大。在25℃时，苯在水中的溶解度为0.07%(质量分数)，在295℃时上升为35%，在300℃即超越苯－水混合物的临界点，只存在一个相，任何比例的组分都是互溶的。同时，在375℃以上，超临界水可与气体(如氮气、氧气或空气)及有机物以任意比例互溶。

无机盐在超临界水中的溶解度与有机物的高溶解度相比非常低，随水的介电常数减小而减小，当温度大于475℃时，无机物在超临界水中的溶解度急剧下降，无机盐类化合物则析出或以浓缩盐水的形式存在。一些常见无机盐类和氧化物在超临界水中的溶解度见表2－1。图2－3所示为有机物和无机物

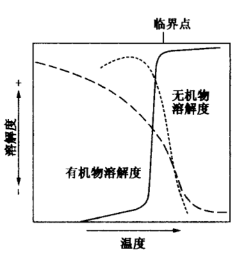


图2－3　有机物和无机物在SCWO条件下的溶解度曲线

在超临界水氧化条件下的溶解度曲线。

表 2-1　一些常见无机盐类和氧化物在超临界水中的溶解度

化合物	压力/MPa	温度/℃	溶解度/(mg/kg)
Al_2O_3	100	500	1.8
$CaCO_3$	24.0	440	0.02
CuO	31.0	620	0.015
	25	450	0.010
Fe_2O_3	100	500	90
$Mg(OH)_2$	24.0	440	0.02
K_2HPO_3	26.8	450	<7
	29.5	450	17
KOH	27.7	450	331
	25.3	475	154
	22.1	525	60
$LiNO_3$	24.7	475	433
	27.7	475	1175
KNO_3	24.8	475	275
	27.6	475	402
NaCl	27.0	450	500
	27.6	500	304
	30.0	500	200

2.2　超临界水氧化反应

2.2.1　概述

超临界水氧化(Supercritical Water Oxidation，简称 SCWO)是超临界流体(Supercritical Fluid，简称 SCF)技术中一项较新的氧化工艺，超临界水具有很好的溶解有机化合物和各种气体的特性，因此，当以氧气(或空气中氧气)及过氧化氢作为氧化剂与溶液中的

有机物进行氧化反应时，可以实现在超临界水中的均相氧化[4]。

在超临界水氧化反应过程中，有机物、氧气(或空气中氧气)和水在超临界状态下(压力大于22.1MPa，温度高于374.3℃)完全混合，可以成为均一相，在这种条件下，有机物开始自发发生氧化反应，在绝热条件下，所产生的反应温度进一步升高，在一定的反应时间内，可使99.9%以上的有机物被迅速氧化成简单的小分子化合物，最终碳氢化合物被氧化成为CO_2和水，含氮元素的有机物被氧化成为N_2及N_2O等无害物质，氯、硫等元素也被氧化，以无机盐的形式从超临界流体中沉积下来，超临界流体中的水经过冷却后成为清洁水[5~7]。

与其他氧化反应相比，超临界水氧化法具有如下特点：

1）氧化效率高，水溶液中有机物的去除率可达99.9%以上。

2）水溶液中有机物浓度达到5%以上时，有机物氧化释放出的反应热可以维持反应所需的热量，在正常运行中无需外界供热，实现自燃。

3）反应在密闭容器中进行，密封条件极好，有利于有毒、有害物质的氧化处理，不会对环境带来二次污染。

4）有机物氧化彻底，处理后的排水可以直接排放，不需要后续处理过程。

5）几乎对所有有机污染物均可以进行氧化分解。

6）由于均相反应停留时间短，反应器结构简单，使用较小体积的反应器就可以处理较大流量的有机污染物，有利于工业实际运行。

超临界水氧化反应的过程实际上是超临界水中有机物热力燃烧(Hydrothermal Ignition)的过程，RobertoM. Serikawaa等[8]曾建成了容积为4000mL的超临界水氧化反应器，为使反应器内达到超临界状态，反应器外层包裹有电加热套筒，用宝石制成观察孔观察超临界水氧化反应过程中热力火焰(Hydrothermal Flames)的形成过程，并观察超临界流体的相变化过程。试验中使用2%浓度的有机废水(2－丙醇)，进入超临界水氧化反应器进行氧化反应，

所选用的氧化剂为空气。在100℃、350℃时，进入反应器的水流柱可以清楚地看到，当反应器内温度、压力分别达到374℃、25MPa时，反应器中的水成为超临界状态，水流柱中的有机物进入初始燃烧阶段，水柱变成黑色(有未燃尽的碳化合物)，出现热力火焰燃烧(Hydrothermal Flames Ignition)现象。随着反应器内温度的升高，有机物燃烧更加剧烈，更加彻底，水又变得完全透明。当温度超过400℃，就不能分离出可视的相态了，有机物充分溶解到超临界流体中，成为超临界流体相，流体中的有机物被彻底氧化分解。

一般超临界水氧化反应过程中，氧气的含量往往超过理论需求量，通常用过剩系数(m)来表示。氧气浓度为理论需求量的1.1倍，其过剩系数为$m=1.1$。Toberto M. Serikawaa等的实验还发现，在超临界水氧化反应过程中，反应器中的空气过剩系数从$m=1.1$上升到$m=2.4$时，热力火焰有不同变化。当空气过剩系数为1.1时，可以观察到较弱的稳定的蓝色火焰，随着空气含量的逐渐升高，这些较弱的火焰变得越来越强烈；当过剩系数超过1.8时，可以清晰地观察到明亮的红色火焰，在产生稳定的蓝色火焰或零星的火焰以及红色火焰的这些操作中，有机碳去除率大于99.9%；当过剩系数为2.0时，超临界水氧化热力火焰更加强烈；当过剩系数达到2.4时，热力火焰变成灼热白色火焰，其热效率必然提高。

目前，超临界水氧化合用的氧化剂通常为氧气或空气中氧气。

2.2.2 过氧化氢超临界水氧化技术

在超临界水氧化技术中，使用过氧化氢(H_2O_2)水溶液与含有机物水溶液混合，进入反应器中，过氧化氢(H_2O_2)热分解产生的氧气作为氧化剂，在温度、压力超过水的监界点($T \geq 374.3$℃、$p \geq 22.1$MPa)下发生氧化反应。使用过氧化氢(H_2O_2)作为氧化剂可以省去高压供气设备，减少工程投资，但氧化效率会受到影响，运行费用较高。

2.3 催化超临界水氧化技术

2.3.1 概述

催化超临界水氧化技术(Catalytic Supercritical Water Oxidation，简称 CSCWO)是指在超临界水氧化反应体系中加入催化剂，通过催化剂的作用来提高反应速率，缩短反应时间，降低反应过程中的温度和压力等。引入催化剂的目的就是改变反应历程，实现反应过程能力的提高，减小反应器体积，降低反应器及整个反应系统的成本，达到节能与高效的目的。目前，催化超临界水氧化技术处理废水的研究是超临界水氧化反应研究的一个重要发展方向。与超临界水氧化相比较，催化超临界水氧化研究和应用的范围更广。有研究报道，在加入催化剂、反应温度为 400℃、停留时间为 5min 的条件下乙酸去除率能够从不到 40%提高到 95%以上。一个成功的催化超临界水氧化过程依赖于催化剂(催化剂组成、制造过程、催化剂形态)、反应物、反应环、过程参数以及反应器形状等的优化组合，催化超临界水氧化技术影响因素及其相互作用如图 2－4 所示。可见，影响催化超临界水氧化的因素较多，相互之间的关系复杂[9～11]。

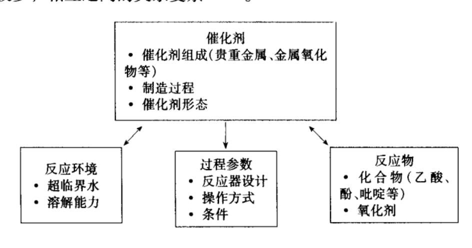


图 2－4　催化超临界水氧化技术影响因素及其相互作用

在有催化剂存在的情况下，不论是湿式氧化还是超临界水氧化，其处理效果均有所不同。四种不同技术处理效果的比较见表 2-2。

表 2-2　四种不同技术处理效果的比较

处理技术	COD/(mg/L)	停留时间/min	温度/℃	去除率/%
湿式氧化				
乙　酸	5000	60	24	15
氨	1000	60	220~270	5
苯　酚	1400	30	250	98.5
湿式催化氧化				
乙　酸	5000	60	248	90
氨	1000	60	263	50
苯　酚	2000	60	200	94.8
超临界水氧化				
乙　酸	1000	5	395	14
氨	100	0.1	680	10
苯　酚	480	1	380	99
催化超临界水氧化				
乙　酸	1000	5	395	97
氨	1000	0.1	450	20~50

综合表 2-2 的数据可以看出，对于乙酸而言，采用湿式氧化和湿式催化氧化分别进行处理时，在初始浓度、停留时间和温度相同的情况下，其去除率由 15%上升到 90%；而采用超临界水氧化和催化超临界水氧化分别进行处理时，在初始浓度、停留时间和温度相同的情况下，其去除率则由 14%上升到 97%。这充分说明了在有催化剂存在的条件下，乙酸的去除率明显提高。同样地，对于氨和苯酚而言，也可以得到类似的结论。对于湿式氧化、湿式催化氧化、超临界水氧化和催化超临界水氧化四种技术的处理效果进行比较不难发现，催化超临界水氧化技术的处理效最好，因为其具有反应物浓度高、停留时间短和去除率高的特

点，在很短的时间内实现很高的去除率。

表 2－3　某些有机物在超临界水中催化和非催化氧化反应效率的比较

反应时间/s	非催化氧化				催化氧化			
	转化率		TOC 去除率		转化率		TOC 去除率	
	15	30	15	30	15	30	15	30
乙　酸	0.02	0.03	0.03	0.03	0.080	0.98	0.80	0.98
丙　醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.09	0.98	0.09	0.98
苯甲酸	0.0	0.01	0.0	0.01	0.63	1.1	0.59	0.73
苯　酚	0.12	0.42	0.04	0.16	0.96	—	0.95	—

注：表中“—”为没有得到有关数据。

某些有机物在超临界水中催化和非催化氧化反应效率的比较见表 2－3。

在超临界水氧化反应过程中应用催化剂能加快反应速率，其机理主要从两个方面来解释，一是降低了反应的活化能，二是改变了有机物氧化分解反应历程。因此催化超临界水氧化研究的一个重要目标是针对不同的有机化合物，对催化剂进行筛选评价，找到在超临界水中既稳定又具有活性的催化剂。

2.3.2　催化反应分类

催化反应可分为两类，一类是均相催化，另一类是非均相催化。

(1) 均相催化反应

催化剂与超临界水为同一相，一般以金属离子充当催化剂，其特点为均相催化的反应温度较低，反应性能专一，有较强的选择性。在均相催化氧化系统中，催化剂混溶于水溶液中，为避免催化剂流失所造成的经济损失以及对环境的二次污染，需进行后续处理以便从出水中回收催化剂。该流程较为复杂，提高了废水处理的成本。

(2) 非均相催化反应

催化剂与超临界水为不同相。使用非均相催化剂时，催化剂多为固相，催化剂与水溶液的分离比较简便，可使处理流程大大

简化。从20世纪70年代后期以来，研究人员便将注意力转移到高效稳定的非均相催化剂上。固体催化剂的研究，主要为贵重金属系列、铜系列和稀土系列3大类。

2.3.3 超临界水氧化催化剂的性质

(1) 催化剂的活性

对很多催化剂的选择是基于以往催化亚临界水氧化反应，也称为催化湿式氧化过程的研究。在传统的显式氧化过程中，均相和非均相催化剂的应用都较多。催化湿式氧化可以提高反应转化率和总有机碳的氧化效率，因此研究人员认为在超临界水氧化过程中催化剂也能发挥类似的作用。过渡金属氧化物和贵重金属被广泛用作催化氧化反应中的活性成分。研究人员发现，V、Cr、Ce、Mn、Ni、Cu、Zn、Zr、Ti、Al的氧化物和贵重金属Pt在催化超临界水氧化中表现出较好的催化活性。但是，其中的很大一部分金属氧化物，其固体表面在较短时间内就发生了改变而使活性下降，利用分散在支撑介质上的贵重金属催化剂时，也观察到了明显的失活。因此，催化剂的稳定性是催化剂在超临界水氧化反应中需要考虑的重要参数。

(2) 催化剂的稳定性

氧化催化剂如经离子交换的沸石，分布在支撑介质上的活泼金属、过滤金属氧化物已被广泛地研究，在超临界水氧化过程中，沸石和分布在支撑介质上的活泼金属催化剂也会表现出不适应性。如当以Pt为催化剂时，Pt一般被分布在一些氧化物的支撑介质上，如Ai_2O_3、TiO_2和ZrO_2等，当铂被均匀地分布在介质表面上时，表现出较强的催化活性。在超临界水氧化环境中，这种分散的铂变得较易流动并易聚集，导致表面积的急剧减少而失活。而Ni/Al_2O_3在超临界水氧化反应过程中的失活是由于其物理强度不足而发生的软化和膨胀。

对金属氧化物催化剂存在的不同情况，在使用金属氧化物作为催化剂时，会由于其中的氧化物发生水解反应而失活，在反应流出液中可以检测到较高浓度的金属离子。而其他一些金属，如

Mn、Zn、Ce 等的氧化物表现出较高的稳定性。在超临界水氧化中，催化剂金属氧化物的稳定性是与它们的物化性质紧密相关的。

(3) 催化剂积炭和中毒

催化超临界水氧化过程的一个优点是可以防止催化剂表面的积炭。由于超临界水对有机物有很强的溶解能力并且有很好的流动性，因此与气相催化氧化相比，其在催化剂表面的积炭很少。催化剂中毒是由于杂质在催化剂活性中心的物理和化学吸附造成的。在实验研究中，使用高纯度的反应物来避免催化剂中毒。这时，催化剂的失活主要是由于其物化性质的不稳定所造成的。但当用于实际体系时，体系中所含杂质引起催化剂中毒失活的影响也不能忽略，这方面尚需进行进一步的研究。

2.4 超临界水氧化反应动力学、反应路径和机理

2.4.1 超临界水氧化反应动力学

对超临界水氧化动力学的研究是为了更好地认识超临界水氧化本身反应的机理，在工程应用中可以进行过程控制和经济评价。

目前，超临界水氧化的动力学研究主要集中在宏观动力学和利用基元反应来帮助解释所得到的宏观动力学结果。一般采用幂指数方程法和反应网络法[12]。

(1) 幂指数方程法

大多数文献都用幂指数型经验模型拟合动力学方程，幂指数方程只考虑反应物浓度，不涉及中间产物，其方程式为

$$-\frac{dc}{dt}=k_0\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)[C]^m[O]^n[H_2O]^p \qquad (2-2)$$

式中 c——某组分的浓度，mol/L；

t——反应时间，s；

E_a——反应活化能，kJ/mol；

k_0——频率因子；

[C]——反应物浓度，mol/L；

[O]——氧化剂的浓度，mol/L；

$[H_2O]$——水的浓度，mol/L；

m，n，p——反应级数。

有研究者报道，反应物的反应级数 $m=1$，对氧的反应级数 $n=0$。但也有人认为 $m\neq1$，$n\neq0$；也有人放为反应物的级数与反应物的浓度有关，因为在反应系统中有大量水存在，尽管水是参加反应的，但其浓度变化很小，故可将$[H_2O]$合并到 k_0 中去。这样就不再在式(2-2)中出现。可把式(2-3)改写为

$$-\frac{dc}{dt}=k[C]^m[O]^n \tag{2-3}$$

$$k=k_0\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2-4}$$

式中　k——反应速率常数；

[C]——反应物浓度，mol/L；

[O]——氧化剂的浓度，mol/L；

$[H_2O]$——水的浓度，mol/L；

m，n——反应级数。

由于多种反应共同存在时可能造成相互影响，为便于实验和分析，迄今为止的大多数研究限于单个有机物在超临界水中氧化的反应动力学研究。

有机物的超临界水氧化反应动力学的研究一般分为两类，一类是小分子脂肪烃类等简单有机物的氧化动力学研究，另一类是芳香烃类等复杂有机物的氧化动力学研究。

对简单有机物的动力学研究主要集中于氢气、乙醇、一氧化碳、甲烷、甲醇、异丙醇等。通过对这些简单有机物氧化动力学的比较可发现，这些有机物的氧化速率对有机物是一级反应，对氧气是零级反应，并且动力学方程与实验结果符合得较好。

含有苯环或杂原子的有机物往往是剧毒、难降解的污染物，对环境的污染较大，并且一般来说，它们比直链烃类难氧化，取代基的增加尤其是杂原子取代基的增加使这些有机物更难氧化或难于用其他方法处理，所以对这类难氧化的有机物的动力学研究便显得重要起来。难降解有机物的超临界水氧化反应动力学参数见表 2－4。

表 2－4　难降解有机物的超临界水氧化反应动力学参数

有机物	反应温度/℃	反应压力/MPa	活化能/(kmol/mol)	反应级数		
				有机物	O_2	H_2O
苯　酚	300～420	18.8～27.8	12.34	1.0	0.5	—
	420～480	25.5	12.4	0.85	0.5	0.42
邻氯苯酚	300～420	18.8～27.8	11	0.88	0.5	0.42
	310～400	7.5～24.0	—	1 或 2	0	—
	340～400	14.0～24.0	—	0.6	0.4	—
邻甲酚	350～500	20.0～30.0	29.1	0.57	0.25	1.4
吡　啶	426～525	27.2	50.1	1.0	0.2	—

由表 2－4 可见：在难降解有机物的动力学方程中，有机物的反应级数为 0.5～1.0 级，氧化剂的反应级数则为 0.2～0.5 级，而水的反应级数差别较大。这是因为在实验中水溶液浓度的改变一般是通过压力来实现的，而压力的改变可能影响反应速率常数、反应物浓度和水溶液浓度，对不同有机物的氧化反应，改变压力对上述各方面的影响程度是不同的，因此，只有在保持其他条件不变的情况下只改变水溶液浓度，才能得到符合实际情况的水的反应级数。

(2) *反应网络法*

反应网络法的基础是一个简化了的反应网络，其中包括中间控制产物生成或分解步骤。初始反应物一般经过以下三种途径进行转换：

1) 直接氧化生成最终产物。

2）先生成不稳定的中间产物，再生成最终的产物。

3）先生成相对稳定的中间产物，再生成最终的产物。

因此，超临界水氧化反应会有不同的反应路线及途径，也称串联反应、评选反应。在超临界水氧化反应动力学应用过程中，应确定中间产物，掌握形成中间产物的规律。在超临界水氧化反应中，通常认为，有机物的氧化途径为

$$A+O_2 \xrightarrow{k_1} C, \quad A+O_2 \xrightarrow{k_2} B \xrightarrow{k_3} C \tag{2-5}$$

式中，A 为不同于 B 的初始反应；B 为中间产物；C 为氧化最终产物。

假设氧化反应速率对 A、B 均为一级反应，氧浓度看作常数（因氧过量较大），则可推出三维速率方程

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3}e^{-k_2 t} + \frac{k_1-k_3}{k_1+k_2-k_3}e^{-(k_1+k_2)t} \tag{2-6}$$

式(2-6)中下标 0 表示初始浓度，设$[B]_0=0$。通用方程需要三个动力学参数 k_1、k_2、k_3，其中，k_1、k_2 可由初始速率数据确定。当缺乏实验数据时，Li 等[9]建议可选用性质类似化合物的实验数据作近似。大多数情况下，反应 A→C 的活化能范围为 54～78kJ/mol。k_2/k_1 比值范围为 0.15～1.0。含高位短链醇和饱和含氧酸的废水，如活性污泥和啤酒废水，一般具有较高的活化能和 k_2/k_1 值。用已知的实验数据检验该通用模型，表明该模型既适用于湿式氧化，也适用于某些有机物的超临界水氧化。

2.4.2 超临界水氧化法反应路径和机理

认识反应机理对于反应动力学模型的建立是很重要的，而反应机理与反应路径又是紧密联系的。超临界水氧化技术的早期研究一般不涉及氧化机理的研究，后来氧化反应路径、反应机理才逐渐成为人们所关注的问题。影响反应机理的因素众多，而超临

界水的一系列特殊性质又使反应机理的研究增加了难度。在超临界水中，有机物可发生氧化反应、水解反应、热解反应、脱水反应等。而有无催化剂、催化剂类型、不同反应条件下水的性质都对反应机理有较大影响。许多研究者认为决定有机废水超临界水氧化反应速度的往往是其不完全氧化生成的小分子化合物(如一氧化碳、乙醇、氨、甲醇等)的进一步氧化。$CO+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ 被认为是有机物转化为 CO_2 的速率控制步骤，而后期的深入研究发现许多有机物氧化所生成的 CO_2 并非完全由一氧化碳转化而成。许多有机物在氧化过程中一氧化碳的浓度并不存在一最大值也有力地证明了这一点。氨因其稳定性较好被一些学者认为是有机氮转化为分子氮的控制步骤。

比较典型的超临界水氧化机理是Li[9]在湿式空气氧化、气相氧化的基础上提出的自由基反应机理，他认为在没有引发物的情况下，自由基由氧气攻击最弱的 C—H 键而产生，机理如下所示：

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HO_2 \quad (2-7)$$

$$RH + HO_2\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O_2 \quad (2-8)$$

$$H_2O_2 + M \longrightarrow 2HO\cdot \quad (2-9)$$

$$HO\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + H_2O \quad (2-10)$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \quad (2-11)$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \quad (2-12)$$

式(2-9)中 M 为界面，而式(2-12)中生成的过氧化物相当不稳定，它可进一步断裂直至生成甲酸或乙酸。Li 等人[9]在此基础上提出了几类具代表性的有机污染物在超临界水中氧化的简化模型如下。

(1) 碳氢化合物氧化反应

把乙酸当作中间控制产物，反应途径为

上式中 $C_mH_nO_r$ 是初始反应物，而 CO_2 和 H_2O 是最终产物，CH_2COOH 是中间产物。

(2) 含氮化合物氧化反应

$$C_mN_oH_nO_r + pO_2 \xrightarrow{k_1} mCO_2 + yN_2 + xH_2O \tag{2-14}$$

$$C_mN_oH_nO_r + pO_2 \xrightarrow{k_2} q_1NH_3 + O_2 \xrightarrow{k_3} mCO_2 + yN_2 + xH_2O$$

$$C_mN_oH_nO_r + pO_2 \xrightarrow{k_4} q_2CH_3COOH + q_3O_2 \xrightarrow{k_5} mCO_2 + yN_2 + xH_2O$$

(3) 含硫化合物氧化反应

$$\text{有机硫} + O_2 \xrightarrow{k_1} CO_2 + SO_4^{2-} + H_2O \tag{2-15}$$

$$\text{有机硫} + O_2 \xrightarrow{k_2} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{k_3} SO_3^{2-} + O_2 \xrightarrow{k_4} CO_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

(4) 含氯化合物氧化反应

$$C_mCl_3H_nO_r + pO_2 \xrightarrow{k_1} mCO_2 + sHCl + xH_2O \tag{2-16}$$

$$C_mCl_3H_nO_r + pO_2 \xrightarrow{k_2} q_1CH_3Cl + q_2O_2 \xrightarrow{k_3} mCO_2 + sHCl + xH_2O$$

$$C_mCl_3H_nO_r + pO_2 \xrightarrow{k_4} q_2CH_3COOH + q_4O_2 \xrightarrow{k_5} mCO_2 + sHCl + xH_2O$$

由以上分析可知，Li[9]所提出的有机物氧化反应路径及机理对简单有机物在超临界水中的氧化及有机物的湿式空气氧化是适用的，但不能解释所有芳香烃等复杂有机物在超临界水中的氧化。这可能是由于目前尚未清楚的超临界水的结构和超临界水的一系列特殊性质影响了反应所引起的。

迄今为止，对有机物在超临界水中氧化反应机理的研究一般集中在较简单的有机物氧化反应模型的建立上。这是因为复杂有机物的氧化总是经过反应中间产物氧化成最终产物的。显然，对常见的一些反应中间产物的氧化进行模拟，将为复杂有机物的氧化提供重要信息。

早期的氧化反应模型一般是以实验为基础，应用已有的燃烧

反应模型，加上压力修正、超临界流体性质的修正而建立的，但这种超临界水氧化反应模型对实验的预测性较差。如甲烷氧化模型不能很好地预测甲烷在超临界水中氧化的转化率；一氧化碳、甲醇的氧化模型在预测一氧化碳、甲醇在临界区域的氧化时效果较差。

此外 Brock 和 Klein[10]用集总方法模拟了乙醇、乙酸在超临界水中的氧化反应，他们把基元自由基反应根据反应类型进行分类(如氢吸附、异构化等)，其中可调整的参数依赖于动力学数据。从某种意义上说，这是一个半经验半模拟的模型。因超临界水氧化工业化装置所处理的废水是极其复杂的，多种反应同时进行，每种反应的机理又不一定相同，几种方法运用于这样的反应可能具有更大的优越性。

综上所述，迄今为止，有机物在超临界水中氧化的反应机理还有待加强，建立符合实际情况的机理模型还需对超临界水的微观组成、微观结构做进一步了解。这种模型的建立将对控制反应中间产物的生成、选择最优反应条件及减少中试实验有着重要意义。

2.4.3 超临界水氧化氧气量及反应热[3,11]

超临界水氧化反应过程中需要消耗氧气，所需要的氧气量可以由有机污染物降解的 COD 值来计算，计算结果为理论需氧量，根据所需要的氧气量再折算成用气量。实际应用中，需要的空气量比理论值高。在超临界水氧化反应中，用消耗氧气的质量来表示反应过程中的反应热，即按照有机废水或污泥常用指标(*COD* 值，有机污染物氧化成为 CO_2 和 H_2O 过程中所消耗的氧量)。另一方面，尽管各种物质和组分的反应热值和所需空气量是不相同的，但它们消耗每千克空气所释放的热量却大致相同，约为 2900～3400kJ。因此，测定废水或污泥的反应热值，可近似用 *COD* 值间接计算，当测得废水或污泥的 *COD* 值时，就可以求出超临界水氧化反应所需的氧气量 A 和发热量 Q，其计算公式为

$$A = COD \times 10^{-3} \qquad (2-17)$$

式中 A——氧气量，kg/L；

COD——废水化学需氧量指标，g/L。

若采用空气量计算，则除以空气中氧的质量分数0.23，式(2-17)为

$$A = \frac{COD \times 10^{-3}}{0.23} = COD \times 4.35 \times 10^{-3} \qquad (2-18)$$

式中 A——空气量，kg/L。

超临界水氧化反应发热量的计算式为

$$Q = AH \qquad (2-19)$$

式中 Q——氧化每升废水或污泥所产生的反应热值，kJ/L；

H——消耗1kg空气的发热量，kJ/kg。

例如，某高浓度废液的发热量 H 为3050kJ/kg，则氧化反应热值为

$$Q = COD \times 4.35 \times 10^{-3} \times 3050 = COD \times 13.267\text{kJ/L}$$

2.5 超临界氧化分解有机物

在超临界水氧化系统中，有机材料几乎可以完全被破坏(达到99%以上)，有机物主要被氧化成为 CO_2 和 H_2O。这主要是因为在超临界条件下，氢键比较弱，容易断裂，超临界水的性质与低极性的有机物相似，导致有机物具有很高的溶解性，而无机物的溶解性则很低。在25℃水中 $CaCl_2$ 的溶解度可达到70%(质量)，而在500℃、25MPa时仅为 3×10^{-6}；NaCl在25℃、25MPa时的溶解度为37%(质量)，550℃时仅为 120×10^{-6}；而有机物和一些气体如 O_2、N_2、CO_2 甚至 CH_4 的溶解度则急剧升高。氧化剂 O_2 的存在，则加速了有机物分解的速度[12~15]。连续式超临界水氧化的工艺流程为：废水→高压→换热→反应→分离(固液分离)和气液分离，如图2-5所示。

Modell报道的连续式超临界水氧化处理废水的工艺流程如图2-6所示。

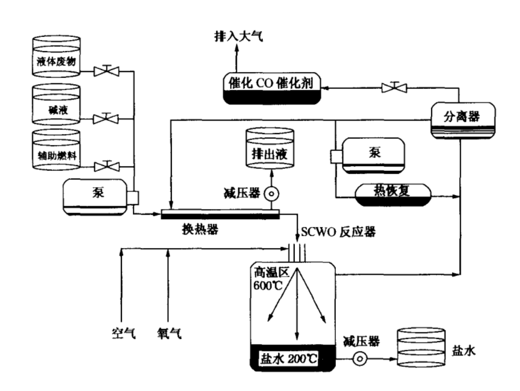


图 2－5　连续式超临界水氧化的工艺流程

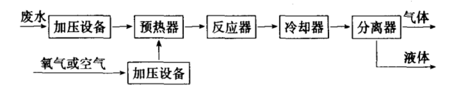


图 2－6　连续式超临界水氧化处理技术的工艺流程

美国有 3 大公司(Modell Development Crop、Ecowaste Technologies 和 Modar Inc.)已建立了超临界水氧化处理试验装置。Modar 公司于 1985 年建成了超临界水氧化的中试装置，并已成功运行了 10 年。1995 年在得克萨斯州建成了首座工业规模的超临界水氧化装置，处理污泥能力为 5000gal/d，耗资 600 万美元，工程期 1 年。其中试装置如图 2－7 所示。

在此后的十几年间，美国、德国、日本、法国等发达国家先后建立了几十套工业装置，主要用于处理市政污泥、火箭推进剂、高毒性废水废物等。

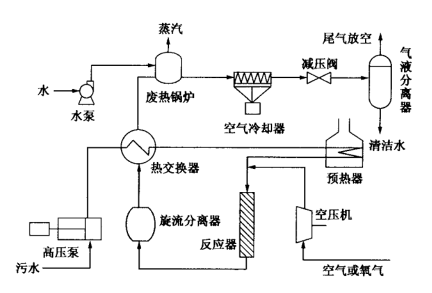


图 2-7　超临界水氧化中试装置

参　考　文　献

1　彭英利，马承愚．超临界流体技术应用手册．北京：化学工业出版社，2005

2　雷乐成，汪大荤．湿式氧化法处理高浓度活性染料废水．中国环境科学，1999，19(1)：42～46

3　唐受印，戴友芝．用电尘灰制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究．湘潭大学自然科学学报，1999，21(2)：50～62

4　朱自强．超临界流体技术原理与应用．北京：化学工业出版社，2000

5　马承愚，姜安玺，彭英利等．超临界水氧化法中试装置的建立和思考．化工进展，2003，22(10)：1102～1104

6　戴航，黄卫红，钱晓良等．超临界水氧化法处理技术进展．化工环保，2001，21(2)：79～83

7　张平，王景昌，张晓冬．超临界水氧化法进行废水处理的研究进展．环境保护科学，2003，29(5)：15～17

8　Roberto M. Serikawaa, Takashi Usuia, Tatuya Nishimuraa, et al., Hydrothermal Flames in Supercritical Water Oxidation: Investigation in a Pilot Scale Continuous Reactor. Fuel, 2002, 81:1147～1159

9　Li Lixing, Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Computers. J AIChE, 1999, 37(11):1678～1697

10　Brock E., E. Klein. Fundamental Kinetic and Mechanisms of Hydrogen Oxidation in Super-

critical Water Combust. Sci. and Tech., 1993,88:369 ~ 377
11 马承愚,姜安玺,彭英利．超临界流体技术在环境科学中的应用进展．现代化工,2002,22(11):17 ~ 20
12 王涛,刘崇义,沈忠耀．超临界水氧化法去除废水 COD 的动力学研究．环境科学研究,1997,10(4):32 ~ 35
13 张召恩．超临界水氧化(SCWO)在环境保护中的应用．环境技术,2002,4:23
14 Modell M., et al., Using Supercritical Water to Destroy Tough Waters. Chemical Week, 1982,4:21 ~ 26
15 韦朝海．废水处理催化超临界水氧化法影响因素及动力学分析．重庆环境科学,2002,22(5):44 ~ 47

第3章　超临界水氧化技术在环境科学中的应用概况

在环境保护中，有相当一部分污染物的处理是通过化学反应将其转变为无毒的小分子物质。如用空气在温度为150～350℃和压力为2～20MPa下，使液态废水中的有机质氧化，称湿法空气氧化(WAO)，或在含有铜、铁、锰等元素或过氧化氢等催化剂存在下催化氧化，是废水治理的一种好方法。该法已经工业化30多年了，对含于废水中的有机质可绝大部分地被氧化成为CO_2和水，是一种无二次污染的干净的治理方法。湿法空气氧化法的操作温度在水的临界温度下，压力在水的操作温度下的饱和压力以上，所以水将始终以液态形式存在。氧化用的空气中的氧或纯氧是通过气液界面传递进入液相，再在液相中作扩散与废水中的有机质进行反应的，反应所需的氧往往受氧的界面传递所控制，因而反应速率慢，达到废水治理要求所需的反应时间长，通常需0.3～2h，能脱除75%～90%的化学耗氧量(COD)物质。已知水的临界温度为374℃，临界压力为22.1MPa，如果使废水的氧化过程在400～700℃的温度范围和高压下进行，则水处于超临界条件之下，这一过程称为超临界水氧化(SCWO)。水在超临界状态与有机污染物可以任何比例互溶，而无机盐类的溶解度很低，可以固体形式被分离出来或回收利用。利用此性质，在工艺实践中，将有害物与水混合成稀浆，加热加压至超临界状态，此时，被污染物中的有害有机物均溶解在超临界水中，被空气或氧气迅速氧化，废物中的C、H元素转化成CO_2、H_2O、CO等无毒的物质，Cl、P、S和金属元素化合成盐析出，达到处理废物的目的[1～7]。

3.1 超临界水氧化技术在废水处理中的应用

对于多数有毒废液、高浓度难降解有机废水，利用传统的物化、生化法处理不甚奏效或处理过程繁琐，且运行费用较高、投资较大，采用超临界法是十分有效的方法。采用超临界水氧化技术，超临界水同时起着反应物和溶解污染物的作用，使反应过程具有如下特点：

1）许多存在于水中的有机质将完全溶解在超临界水中，并且氧气或空气也与超临界水形成均相，反应过程中反应物成单一流体相，氧化反应可在均相中进行；

2）氧的提供不再受 WAO 过程中的界面传递阻力所控制，可按反应所需的化学计算关系，再考虑所需氧的过量倍数按需加入；

3）因为反应在温度足够高(400～700℃)时，氧化速率非常快，可以在几分钟内将有机物完全地转化成 CO_2 和水，水在反应器内的停留时间缩短，或反应器的尺寸可以减小；

4）有机物在 SCWO 中的氧化较为完全，可达 99%以上；

5）废水作中和以及反应过程中可能生成无机盐，无机盐在水中的溶解度较大，但在超临界流体中的溶解度却极小，因此无机盐类可在 SCWO 过程中被析出排除；

6）当被处理的废水或废液中的有机物质量分数超过 10%时，就可以依靠反应过程自身的反应热来维持反应器所需的热量，不需外界加热，而且热能可回收利用；

7）设备密闭性好，反应过程中不排放污染物。

因此，利用超临界水氧化反应处理被污染物，可以使处理效果大大提高。目前，在欧、美等发达国家，超临界水氧化处理废水技术已开始商业化运行，我国在该领域的研究仍处于小试规模，间歇式反应器居多，连续式较少，但中试装置及工业化运行已具雏形。图 3－1 为超临界水氧化反应的示意流程图[8]。

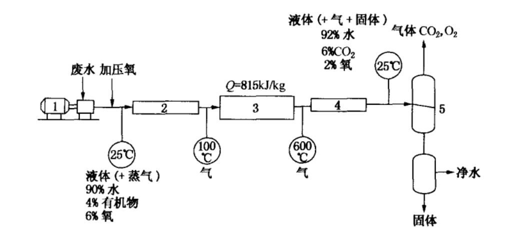


图 3-1 超临界水氧化的示意流程图

1—高压泵；2—预热反应器；3—绝热反应器；4—冷却器；5—分离器

在 SCWO 过程中，废水中的碳氢氧有机化合物最后将都被氧化成为水和 CO_2，含氮化合物中的氮被氧化成为 N_2 和 N_2O，因 SCWO 的氧化温度与焚烧法相比相对较低，并不像焚烧法，氮和硫会生成 NO_x 和 SO_x。由于 SCWO 对废水有机物的完全氧化，将放出大量的反应热，除了在开工阶段需外加热量外，在正常运转时，SCWO 可通过产品水与原料水之间的间接换热，无需外加热量。另一方面，由于这些反应本身是放热反应，所以，为考虑过程能量的综合利用，可将反应后的高温流体分成两部分：一部分流体用来加热经压缩升压后的稀浆至超临界状态；另一部分高温流体用来推动透平机做功，使氧化剂(空气或氧气等)压缩至反应器的进料条件。SCWO 一般适合于含有机物 1%～20%(重量)的废水，有机物含量过低时，将不能满足自供热量操作，而需要外热补充。如果有机物含量超过 20%～25%时，焚烧法也不失为一种好的替代方案。图 3-1 是 Modell 提出的 SCWO 示意流程[47]，图中标出了有代表性的几个参数，但图中没有示出换热过程。

SCWO 法的最大缺点是因温度和压力都比较高，设备必须能承受压力和温度，材质要耐腐蚀。超临界水氧化法处理对象一般

为废水、污泥等污染物，废水中含有的 Cl^-、H^+、F^-、Na^+、S^{2-}等离子在高温、高压状况时对设备有较强的腐蚀性。1Cr18Ni9Ti、316、U2、SAF2507、Sanicro28 和 Ni825 型号不锈钢在超临界水氧化状况条件下都存在着某种程度的腐蚀，腐蚀的主要形式为点蚀。通过测试发现，高合金不锈钢 Sanicro28 和镍基合金 Ni825 有较好的耐腐性，而 1Cr18Ni9Ti 的耐腐性较差。超临界水氧化装置的耐腐性差是影响 SCWO 技术推广和应用的关键问题之一。目前研究人员正对反应器材质的开发进行攻关，研究新材，力争有所突破和创新。

Titmas[9]提出了一个饶有兴味的用于 SCWO 的深井反应器，如图 3－2 所示。它是一种垂直安装埋于地层中的套管式反应器，管长可为 1500～3000m，装于钻成的井式箱套内，废水自地面进入内管向管底流去，一直到近管底，约为全管长的 10%～20% 为反应区，这时废水和氧已与逆流向上的环隙管中的反应后的水作过热交换，达到了高温和高压的反应条件，有机质的氧化就可自发地在这一区域内进行，反应后的水在管底进入环隙管，然后转向上流，与中心管的下流废水换热。将反应器做成深井状具有如下优点：①在反应区可以利用水柱的静压头来达到反应所需的压力；②中心管和环隙管之间具有巨大的传热表面，可利用氧化反应热来加热原料废水，系统可以自己供热，大大节约了热能；③当井周围的岩层中建立起一定的温度梯度后，可充分利用地层的热绝缘性质，避免了热量的损失；④由于中心管壁两侧流体的压力相近，因此大大地节省了金属材料。因为深井内的各项参数很难取得，为此许多作者应用传热、流体流动、传质和反应方面

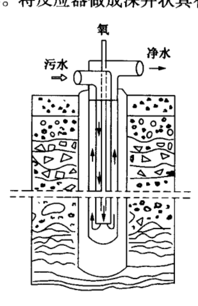


图 3－2　深井式 SCWO 示意图

的知识，对 SCWO 过程进行了模拟计算[10,11]。

在超临界水均相氧化体系中，按照有机物的分子结构，被研究的对象可以分为如下几种：

1）酚类化合物　酚及其衍生物是一类典型的污染物，在超临界水氧化技术中得到了相当程度的重视，因为工业排放的废水中常常含有这类化合物。

2）氯烃类化合物　利用传统的方法很难处理含有氯烃类有机物的废水，在超临界水条件下，溶液中的氯离子会形成腐蚀环境，影响氯烃类化合物的有效处理。因此，它可以作为超临界水氧化的一个特例。

3）含氮类化合物　硝基苯、硝基苯胺等含氮类化合物在超临界水氧化过程中具有其特殊性，并且在工业废水中经常遇到。根据氧化反应进度，在反应产物中可以分别得到 NO、NO_2 和 N_2。

4）有机氧化物　有机醇、有机酸和有机酮等常规化合物普遍存在于工业废液中，如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙酸和甲乙基酮等。这类有机物的超临界水氧化的结果显示了该技术的优势。

5）军事材料　最近研究显示[12]，美国国防部对该技术处理有害军事废物十分感兴趣，包括高能材料和化学武器。从安全和经济的角度考虑，超临界水氧化可能是解决传统处理方法中存在问题的一个好手段。

在 SCWO 过程中的反应历程是十分复杂的，虽然最后的氧化产物是水和 CO_2，但有机物在氧化过程中会生成许多中间化合物。由于某种原因中间产物数目很多，弄清楚详细的反应历程是十分困难的，通常是除了有机物直接氧化成为 CO_2 和水之外，把氧化反应还分为生成稳定的中间产物和不稳定的中间产物两类。不稳定的中间产物由于其活化能小，很容易被进一步氧化，对整个氧化过程不起控制作用。而那些稳定的中间产物由于其活化能大，可以在体系中相对地稳定存在，它们可以成为在整个氧化历程中的反应控制步骤。如醋酸，它在许多 SCWO 体系中可以被检

测到，所以有许多作者把 SCWO 的动力学研究建立在稳定的中间产物醋酸的氧化上。如含氮的有机化合物，它们的最终氧化产物是氮气，但它们可能生成氨和一氧化氮，在 550℃以上的温度，一氧化氮生成的可能性大，但在 400℃左右的温度下，中间产物氨的生成占主导地位，所以有以氨作为稳定的中间产物来建立动力学模型的。含氯的化合物多半在氧化过程中生成氯甲烷作为稳定的中间产物，在酚的衍生物作 SCWO 过程中，常常可以检测到酚类的二聚体，而检测不到醋酸的存在，因此对酚类常以酚的二聚体作为稳定的中间产物来建立动力学模型。

SCWO 过程中所处理的废水往往是有机混合物，要将各组分的氧化反应动力学一一加以测定是一项繁琐的工作，对于含碳的有机混合物常用总有机碳 TOC、化学耗氧物 COD、总耗氧物 TOD 等来表示其浓度，并且多以单位体积的质量来表示。如果不能获得所处理废水的有代表性组分的动力学数据时，常采用稳定的中间产物的动力学数据来估算和设计反应器。

多数研究表明：对于有机物在超临界流体中作氧化反应时的反应级数是 1，对于氧的反应级数的报道有些不一致，数据在 0~1 之间，可能取 0.5 能较好地描述实验数据。对于水的反应级数的测定工作不多，有报道取 0.7。

由于这项技术具有工业化前景，所以关于这方面的报道很多，包括各种超临界水氧化技术的应用和开发[13~16]，一些发达国家已经建立了超临界水氧化的中试装置，包括美国、日本和一些欧盟成员国家。20 世纪 80 年代中期，美国的 Modar 公司[17]建立了一套处理能力为 950L/d 的 SCWO 中试装置，并在实验室开始对一些常见的污染物，如 DDT、二氯乙烯、联苯、三氯乙烷和两种氯代芳香烃进行了超临界水的氧化反应实验，其工艺流程如图 3-3 所示。

实验结果表明，这些有机化合物氧化为小分子气体和盐的反应转化率均大于 99.9%，而且污染物分解迅速。Modar 公司[18]还提到，对于每天处理 50gal 污染物的超临界反应装置，每加仑有

机物的处理费用为 10 ~ 30 美元，而在处理量为每天 2500 ~ 25000gal 的装置中，每处理 1gal 有机物所需的费用仅为 0.1 ~ 2.0 美元。随着装置规模的不断扩大，处理费用还会进一步降低。

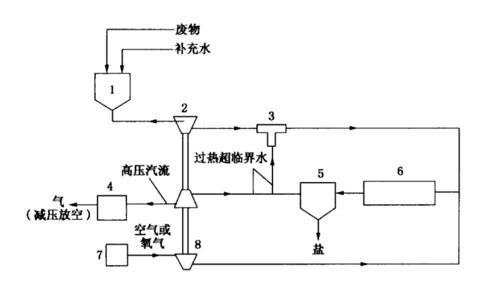


图 3 – 3　超临界水氧化处理污染物的工艺流程

1—混合罐；2—进料泵；3—喷射器；4—缓冲罐；

5—盐分离器；6—氧化器；7—氧化剂储罐；8—压缩机

结合实验室的研究结果，超临界水氧化的工业开发也在同步进行，包括反应器设计、特殊材料实验、反应后无机盐固体的分离、热能回收和计算机控制等内容。1994 年美国 Eco Waste Technoloyies 公司和 Austin 公司设计建成处理能力为 5t/d 的超临界水氧化商业化工厂，如图 3 – 4 所示。1995 年之前美国建成了 3 座超临界水氧化处理污水处理装置，1999 年瑞典也建成了一座处理能力为 4L/min 的水处理装置。目前，美国的 Modar 公司和 Cecos 国际公司正在世界范围内出售大型和小型的超临界水氧化系统。

超临界水氧化处理法作为污染物处理手段，与一般的湿式氧化法、催化氧化法相比，有如下特点：

1）废物经湿式氧化处理后，通常还需再经生化处理方能使有害物质完全转化成 CO_2 等无毒物质；采用催化氧化法处理有毒

废物后所残留的化合物仍可能有毒性；超临界水氧化法则是一种较为经济而彻底的处理方法。

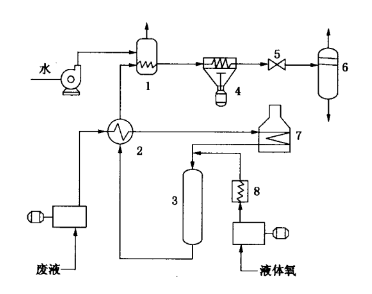


图 3-4　超临界水氧化的工厂设计

1—废热锅炉；2—热交换器；3—反应器；4—空气冷却器；
5—减压阀；6—气液分离器；7—加热锅炉；8—汽化器

2）超临界水处理法一般采用管式反应装置，其投资费用要比湿式氧化法和催化氧化法所使用的高压反应釜费用低。

3）超临界水处理法还具有操作费用低的优点。湿式氧化法和催化氧化法处理每吨有机物的操作费用一般为 2000 美元，相当大的费用用在燃料消耗上。超临界水氧化法的主要能耗则用在装置起动时的燃料消耗。据 Worthy 报道[19]，超临界流体技术每处理 1t 有机污染物的费用一般为 66 ~ 110 美元。

3.1.1　电子工业废液处理

随着电子工业的发展，大量电子元器件废液、废弃物成为一大污染物。这些污染物为：显像液 TMAH（四甲基氢氧化铵）、洗净液 APM（氨、过氧化氢）、干燥剂 IPA（异丙醇）、剥离剂 DMSO（二甲基亚砜）、MSA（甲亚磺酸）和 N-甲基吡啶烷酮以及表面活性剂，HCl、HF、HNO_3、H_2SO_4 等。

目前该类废液处理通常采用焚烧法，但存在着运行费用高、热能不能回收利用等问题。生产过程中，为了有效处理该类废水，并回收处理水，1998 年 8 月日本新日铁集团半导体公司在千叶县馆山建成一套用 SCWO 方法处理电子产品生产废液处理的工业装置[20]，处理能力为 35t/d，计划 4 年收回投资，处理费用较低，并能创造一定的经济效益。其处理工艺流程如图 3－5 所示。

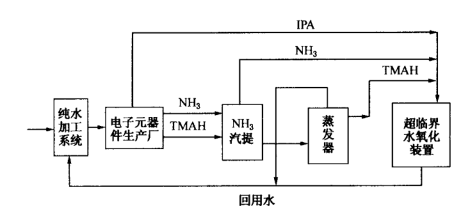


图 3－5 SCWO 法处理电子元器件生产厂废水工艺流程

由图 3－5 可见，在超临界水氧化反应过程中，氨和 TMAH 浓缩后进入超临界水氧化反应装置，由于该处理装置使废水中有机物处理效率可以达到 99.9%以上，含氮化合物处理后生成 N_2，不会产生 NO_x 污染。处理后的水达到电子元器件生产厂补充水的要求，可以回用，不需排放。

3.1.2 超临界水氧化法处理含氮有机物

含氮有机废水属于难降解废水，处理比较困难，采用超临界水氧化法可以较好地解决该问题。首先，含氮有机物在亚临界水和超临界水氧化过程中都会产生氨。其次，在氧作为氧化剂的超临界水氧化环境中，甚至在高于 600℃条件下，氨是相对稳定的。常压下，在低于 640℃及无催化剂存在下，氨转化率几乎为零，在温度 680℃、压力 24.8MPa、反应时间为 10s，将 Inconel 合金小球装入反应器，氨转化率可以达到 40%。使用硝酸盐作为

氧化剂，也能提高氨在超临界水中的氧化速度。例如，在温度500℃、压力30MPa、反应时间30s、HNO_3/NH_4比为0.65条件下，氨在超临界水中会完全氧化。

用SCWO法且在无催化剂存在下，反应温度为450℃及过量氧，氨转化率几乎为零；当使用MnO_2/CeO_2催化剂时，氨转化率高达96%，显示出催化剂的促进效果。

3.1.3 超临界水氧化法处理吡啶

含吡啶的废水溶液同样属于难降解废水，曾用如下一些方法处理：焚烧、催化燃烧、生物氧化、吸附、光催化氧化等。这些方法大都会产生NO_x气体等，造成二次污染。但用超临界水氧化法，特别是用超临界水催化氧化法(CSCWO)处理被吡啶及其衍生物污染的废水或废物，不仅净化效率高，而且无二次污染。

通过超临界水催化氧化实验可得出如下结论：

1) 在吡啶的超临界水氧化反应过程中，添加多相催化剂，可大大提高吡啶的氧化降解效率。

2) 在所研究的催化剂中，发现含铂催化剂是最有效的催化剂，甚至在低至370℃下，吡啶都能完全转化。铂催化剂的作用是有利于生成硝酸盐离子和氧化亚氮化合物，而MnO_2催化剂的作用是有利于生成氮气分子和硝酸盐离子。

3) $MnO_2/\gamma-Al_2O_3$催化剂在该超临界水氧化反应过程中，由于苛刻的反应条件显得不太稳定，但$Pt/\gamma-Al_2O_3$催化剂就不存在这个问题，这是因为其稀释浓度高和载体上铂具有较强的抗氧化能力。

3.1.4 超临界水氧化法处理喹啉

喹啉是一种化学结构稳定、极难处理的有机化合物，用间歇式超临界水氧化反应器(47mL)进行实验研究，使用$ZnCl_2$作为催化剂，由实验结果可得出如下结论：

1) 在400~500℃时，喹啉与超临界水的反应速率为一级反应。

2) 在$ZnCl_2$催化剂存在条件下，喹啉与超临界水反应的活化

能为112kJ/mol，约比杂环芳烃中C—C键能(490kJ/mol)和C—N键能(445kJ/mol)低3倍，说明使用$ZnCl_2$催化剂可以降低反应活化能。

3）在反应开始阶段，喹啉的1,2-位置C—N键断裂，随着超临界水氧化反应的进行，喹啉的烃侧链断裂，致使烃的种类增加，由此促进喹啉环烷基化。

4）$ZnCl_2$催化剂能有效地催化喹啉消失、促进脱氮，中间产物苯胺中氨基快速脱除而生成苯酚，这意味着有可能也按离子型机理进行反应。在高温高压条件下，使用催化剂可使喹啉更完全地脱氮而生成氨。

3.1.5 超临界水氧化法处理尿素废水

用超临界水氧化法(SCWO)处理尿素废水，由实验结果可得出如下结论：

1）尿素废水若采用焚烧法处理，尿素转化为NO_x，从烟囱中排出，造成大气污染。采用超临界水氧化反应过程可将尿素完全转化为氮、CO_2和水。

2）在超临界水氧化反应温度低于550℃时，主要产物为氨。在650℃左右时，主要产物为氮气。温度越高，压力越大，尿素破坏程度越大。

3）在实验研究中发现，在反应物流中凯氏氮浓度为123.6～784.5mg/L，氧气浓度为100%～200%，反应温度为823.2K，反应压力为30MPa，反应时间为166s条件下，尿素废水中有机氮去除率为95.2%。但随着反应温度的降低，有机氮去除率将降低。

3.1.6 超临界水氧化法处理硝基苯废水

赵朝成和赵东风[21]利用容积为500mL氧化反应器对硝基苯废水处理进行了实验研究，由实验结果可得出如下结论：

1）超临界水氧化技术可有效地深度处理硝基苯废水，使之生成无毒、无害的水、CO_2等。

2）反应时间是影响硝基苯脱除率的主要因素，在反应温度为390℃，反应器内压力为28MPa时，若反应时间为3min，其硝

基苯去除率为92.8%；若反应时间为6min，其硝基苯去除率为99.0%；若反应时间为10min，其硝基苯去除率为99.9%。

3）反应温度对硝基苯的脱除率具有较大影响，除临界点附近(390～400℃)外，硝基苯脱除率随温度升高而增大。

4）反应压力对硝基苯的脱除率影响较小，超临界水氧化反应实验压力为22～30MPa之间，当控制压力为25～29MPa时，硝基苯脱除率达到最大值。

3.1.7 超临界水氧化法处理有机氯化合物废水

日本Organo公司和美国Modar公司采用超临界水氧化处理废水中的有机氯化物[22]，在反应压力为24.6～28.1MPa，反应温度为500℃左右条件下，用超临界水氧化法处理有机氯废水，其有机污染物去除率高达99.53%～99.99997%，可见去除效率非常高。其处理量为28kg/d，处理工艺流程如图3－6所示。由图3－6可见，该废水显酸性，适当调节pH值大于5，在废水中加入中和剂，处理后的水和气体分别排放。

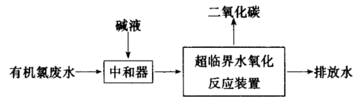


图3－6 有机氯废水超临界水氧化法处理工艺流程

对超临界水氧化法处理后的排水和排气进行了分析测试，测试结果表明，即使处理有机氯浓度高达7%的有机氯废水，处理后排水和排气中的有机氯含量也在排放标准范围内(向水体排放的标准为3μg/L，向大气排放的标准为150μg/L)，作为有机氯废水中剧毒污染物二恶英，在处理后排水和排气中也未检测到。由此可见，采用超临界水氧化法处理有机氯废水是一种非常可靠的方法，对环境是友好的。

1994年日本某公司建成一套1t/d超临界水氧化中试装置，主要用于处理二甲基亚砜和三氯乙烯等液态氯化物，通过处理，有机氯能完全分解。

3.1.8 超临界水氧化法处理二噁英类废水

所谓二噁英(Dioxins)，通常指“多氯二苯并对二噁二烯”(PCDD)和“多氯二苯并呋喃”(PCDF)，它们都是由两个苯环通过1~2个氧原子进行并列结合的，苯环上部分氢原子被氯原子所置换。二噁英类中2,3,7,8，-四氯二苯并对二噁二烯的毒性最强，约为氰化钾毒性的1000倍。

处理二噁英类污染物的方法有多种，其中包括焚烧法、固化法、生物法、化学分解法等。这些方法各有优缺点，但都不理想，而且运行费用较高。相比之下，超临界水氧化法处理二噁英类污染物是较为理想的技术。

二噁英类在水中溶解度极低(0.4~1000mg/L)，但在脂肪酸等油分中可以溶解。超临界水介电常数很低，具有有机物溶剂的特性，甚至对油的溶解能力，二噁英类易溶解在超临界水中，此外，在超临界状态下，水、氧气和二噁英类都成为均一相，因此可在很短时间内(甚至几秒钟)就能使二噁英氧化分解。正因为如此，超临界水氧化法处理二噁英类污染物，大大优于其他有关方法。超临界水氧化法实验的结果也证实了这一点。

日本节能中心接受日本工业技术院物质工学工业技术研究所[20]转让的超临界水处理焚烧炉飞灰中二噁英类的研究成果，并进一步进行了实用化研究试验，于1996~1999年间建成固定安装型和可移动型两种用超临界水分解二噁英类的工业示范装置，其中一套固定安装型二噁英类分解装置建在日本筑南市焚烧设施系统内。该分解装置高约15m，二噁英类分解反应器内容积30L，处理能力150kg/d(焚烧飞灰)，超临界水氧化法处理二噁英飞灰装置的工艺流程如图3-7所示。

由图3-7可见，将含二噁英类的焚烧飞灰与水、辅助燃料相混合(当有机物热值较低时，需加入辅助燃料，如异丙醇)，制成混合浆液，用高压泵将此浆液打入预热器中加热，并向超临界水反应器不断注入。同时启动空气压缩机，将空气压入超临界水氧化反应器中，反应器内压力达到25MPa以上，在反应器内有

机物与空气反应(即热力燃烧)，产生大量反应热，通过此热量将水加热到超临界状态，随即将飞灰中二噁英类分解。超临界水氧化工作状况是：在温度为500~600℃，反应压力约25MPa，反应时间1~5min条件下，二噁英类降解率可以达到99.95%以上。处理后的排水经过冷却降到超临界温度以下后排放。经测试，排放的水和气体中均不含有二噁英成分。

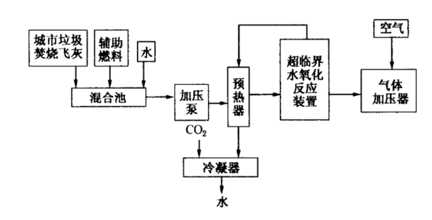


图3-7 超临界水氧化法处理二噁英飞灰装置工艺流程

3.1.9 超临界水氧化法处理军工及火箭发射场废水

在美国和德国，政府、大学、国家实验室和公司开展广泛合作，采用超临界水氧化技术对火箭发射场推动剂、鱼雷燃料、毒气、芥子气、化学战剂处理等进行了深入研究和积极开发。美国和德国已建的超临界水氧化中试装置[22]见表3-1。

表3-1 美国和德国已建的超临界水氧化中试装置

投资机构	处理对象
美国海军(Navy)	舰艇垃圾
盖国爱可废料技术公司(Eco Waster Technology)	各种废水、生物残渣、石油精炼残渣、聚合物废液
美国摩达股份公司(Modar Incorparated)	氯化有机废水、腐蚀性废水
美国陆军(US Army)	烟雾及染料标志剂、催泪气体
美国能源部爱达荷国家工程实验室(Idahe National Lab)	混合放射性塑料

续表

投资机构	处理对象
美国空军(US Air Force)	从火箭卸下的Ⅰ级危害性推进剂
美国柯劳好夫化学技术研究所(Kraunhofer Institute for Chemical Technology	六氯化苯、军火、制药废液
德国卡而斯鲁阿核科学中心(Kemforschungszen Karlsruhe Gmb.)	含金属废液
美国国防高级研究项目局(Defense Advanced Research Projects Agency)	化学武器废液、国防其他危害性废液、舰船危害性废液

3.1.10 国内从事超临界水氧化法处理废水废液的实验研究状况

国内从20世纪90年代中期开始开展超临界水氧化处理废水、废液的研究[23~29]。漆新华等人[30]用超临界水氧化法对苯胺废水处理进行了研究，发现在500℃、25MPa、反应35s时，总有机碳(TOC)的去除率为99%以上，试验发现TOC去除率随原始浓度的增加而提高。向海波等人[31~33]用同样方法对含硫废水进行处理，发现在723.2K、26MPa、氧硫质量比为3.47、反应空时约为17s时，可将废水中的S^{2-}完全氧化成SO_4^{2-}而全部除去。林春绵等人[34,35]采用超临界水氧化技术分别对氧乐果、甲胺磷农药废水进行处理，在390℃、24.1MPa时，其COD去除率分别为62.2%和71.4%，并分析了超临界水氧化去除率的影响因素及反应动力学。姚华等人[36]使用管式推流式超临界氧化试验装置对含芳香族废水进行处理，发现随着反应器压力的增大、温度的升高有利于硝基苯的转化，在500℃以下，提高压力比增加温度更有利于提高转化率。通过反应动力学研究发现，酚的反应级数为1.07，可以认为是一级反应。鞠美庭等人[37]用0.5~3L/h的连续式超临界水氧化装置处理不同的高浓度有机废液，发现增大压力、加大反应时间和提高温度可增大COD的去除率，认为速度常数符合阿累尼乌斯常数，反应速度常数随压力的升高而增大。马承愚等[38]使用两级反应器，第一级1.7L反应器采用高频加

热，第二级 2.2L 反应器为外套保温材料的绝热反应器，用柱塞泵将含多硝基的制药液打入反应器，使用空气压缩机和增压泵两级加压，控制第一级反应器温度为 500~640℃，第二级反应器温度为 450~550℃，两反应器压力几乎相等，为 23~29MPa，当进水 COD 为 60000~172000mg/L、反应时间为 2min 时，其 COD 去除率 > 98%；反应时间大于 4min 时，其 COD 去除率 > 99%。另外，彭英利等[39]采用 SCWO 法对含氰废水和农药废水进行了实验研究。

3.2 超临界水氧化技术处理固体废弃物

许多剧毒、有害的固体废料采用其他高温氧化或生化法处理都无法降解，而采用超临界水氧化处理可达到预期的目的。李锦统等人[40]采用超临界水氧化法处理氨基乙二肟、氨基氰和密胺等剧毒、致癌化合物时，发现上述污染物在超临界状态下均可氧化成 CO_2 和 NH_3 等无害气体。日本 Ishikawajim-Harima 重工业公司开发出 1t/d 垃圾处理装置，先将垃圾中的有机物分离出来，研磨成 1mm 以下的颗粒，将其与水混合，放入反应器，在超临界状况时进行氧化分解，转化成 CO_2 和水。目前，焚烧法处理城市垃圾会产生二噁英，该化合物毒性大、不易分解。如利用超临界水氧化技术焚烧飞灰中的二噁英，发现二噁英几乎 100% 去除[41]。在美国国家关键技术所列的六大领域之一的“能源与环境”中指出，最有前途的固体废物处理技术之一是超临界水氧化法。

3.2.1 超临界水氧化法分解回收塑料和油化塑料的研究进展

孟令辉等人[42,43]利用超临界水氧化法作反应溶剂，在 20ml 不锈钢压力容器内试验，发现在超临界状态下，反应 30min 后，塑料几乎完全分解，生成对苯二甲酸、乙二醇。但随着反应温度的上升，乙二醇的生成量有所下降，容易产生二次分解。采用甲醇作为超临界流体进行塑料废物分解试验，发现分解率和回收率

可达到 100%。佐古猛[41]采用甲醇作为超临界流体进行的塑料废物分解试验，发现分解率为 100%，且回收率也为 100%。日本东北电力和三菱重工在 1996 ~ 1998 年进行了利用超临界水油化塑料的试验研究，神钢和武田药业于 1998 年建立了 SCW 法回收再生聚氨酯塑料的工业装置。

3.2.2 超临界水氧化法处理污泥

传统的污水处理厂污泥处置采用焚烧法处理，该方法处理效率低，焚烧炉仍需后续烟气处理设备。自从 1997 年第一座污水处理厂超临界水氧化处理污泥装置运行以来，目前在美国的 Modell 开发公司、Eco - Wasre Technologies 公司和 Modar 公司以及日本奇玉县下水处理厂、德国等国家已经先后建成多座超临界水氧化处理污泥中试或示范装置。

2001 年 4 月，在美国的得克萨斯州 Harling 城市污水处理厂[44]建起了目前世界上最大的污泥超临界水氧化处理装置，并投入商业运行，处理量折合 9.8 吨干污泥/天，并且计划在此基础上继续扩大实验规模，以实现利用污泥的 COD 通过超临界水氧化技术提供热能。

3.2.3 催化超临界水氧化

虽然利用超临界水氧化技术处理各种废水或废液已经成功，在国外已开始商业化运行，但在此过程中发现，超临界水氧化苛刻的反应条件(温度 370 ~ 680℃、压力 22 ~ 40MPa)对金属材质有较高的要求。另外，对一些化学稳定的有机污染物需要较长的反应时间。为加快超临界水氧化的反应速率，缩短反应时间，减少设备体积，优化反应程序，降低运行成本，许多从事超临界水氧化研究的工作者对催化剂进行了研究[45 ~ 47]。Aki 等人[48]在催化超临界水氧化处理吡啶废水的试验中，以 $pt/\gamma - Al_2O_3$ 为催化剂，当温度降至 370℃时，可使吡啶完全转化。Frisch[49]在超临界水氧化过程中加入催化剂，当温度为 400℃、反应时间为 5min 时，乙酸的去除率由原来的不足 40%即可提高到 95%以上。

目前超临界水氧化催化剂的研究仍以提高催化剂活性、增强

催化剂稳定性、延长催化剂寿命和降低催化剂价格为主。

参 考 文 献

1 廖传华,黄振仁．超临界 CO_2 流体萃取技术——工艺开发及其应用．北京:化学工业出版社,2004

2 朱自强．超临界流体技术——原理和应用．北京:化学工业出版社,2001

3 彭英利,马承愚．超临界流体技术应用手册．北京:化学工业出版社,2005

4 Ding, Z. Y.; Frisch, M. A.; Li, L.; et al., Catalytic Oxidation in supercritical water . Ind. Eng. Chem. Res., 1996,35(10):3257 ~ 3279

5 艾亚菲．超临界流体(SCF)中化学反应的研究与应用．海南大学学报(自然科学版),2001.19(3):279 ~ 282

6 Shanableh, et al., Supercritical water——a useful medium for waster destruction. Arab Gulf Sci. Res., 1996, 14(3):543 ~ 556

7 Glanz James, et al., New waste - destruction method taskes aim at world's sludge. Research & Development, 1992, 34:98 ~ 100

8 Modell M., Larson J., Sobcznski, Tappi J., 1992,75(6):195

9 Titmas J. A.., Method and apparatus for conducting chemical reactions at supercritical conditions ,US Patent, 1986, 4594164

10 Kodra, D., Balakotaiah., Modeling of supercritical oxidation of aqueous wastes in a deep - well reactor, AIChE J., 1992,38(7): 988 ~ 1002

11 Lovo M., Deans H. A., Balakotaiah V., Modeling and simulation of aqueous hazardous waste oxidation in deep well reactors, Chem Eng Sci, 1990,45(8):2703 ~ 2710

12 Downey K. W. Snow, R. H., Halebeck, D.A., Roberts, A.J., Corrosion and chemical agent destruction, Research on supercritical water oxidation of hazardous military wastes. ACS Symposium Series 608. American Chemical Society. Washington, D. C., 1995, 313 ~ 326

13 Caruana C. M., Photocatalysts aim to make light work of pollution cleanup. Chem. Eng. Prog., 1995, 91(2):11 ~ 20

14 Anon. Commercial supercritical water oxidation facility operates successfully. Hazard. Waste Cons.,1995, 13(6):1 ~ 4

15 Degaut Philippe, Cathonnet Michel, Boettner Jean-Claude, Chemical kinetic modeling of the supercritical-water oxidation of methanol. J. Supercrit. Fluids, 1996, 9(1):33 ~ 42

16 Daman Ernest Ludwig, Process and apparatus for supercritical water oxidation of organic wastes. EP 708058, 1996

17 Modell M. et al.. Destruction of hazardous wastes using supercritical water. Modar Inc.. 1982

18 Modell M. et al.. Using supercritical water to destroy tough wastes. Chemical Week, 1982, April 21:26

19 Worthy. Supercritical fluid offer improved separation. CEEN, 1981, Aug. 3:18

20 祁鲁梁,李永存,宋业林．工业用水节水与水处理技术术语大全．北京:中国水利水电出版社,2003

21 赵朝成,赵东风．超临界水氧化技术处理硝基苯废水研究．重庆环境科学,2001,23(3):45~48

22 Frisch M. A., Standard Handbook of Hazardous Treatment and Disposal。Harry M., Eds., USA: Freeman McGrawHill Publisher,1999

23 卢子扬,许宝前,高建力．用超临界流体技术处理水中难分解有机化合物．见:沈忠耀,杨基础,朱海．全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集．石家庄:1996,189~192

24 赵韩成,冯成武,丁军委,等．超临界条件下含酚水氧化的初步研究．见:沈忠耀,杨基础,朱海．全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集．石家庄:1996,199~203

25 丁军委,陈丰秋．超临界水氧化方法处理含酚废水．环境污染与防治,2002,22(2):1~4

26 赵朝成,冯成武．超临界条件下含酚水氧化的初步研究．见:沈忠耀,杨基础编．全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集,石家庄:1996,189~192

27 王涛,杨明,向海波,等．超临界水氧化处理人类代谢废物的探索——尿素水溶液的处理．见:沈忠耀,杨基础,朱海．全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集．石家庄:1993,304~306

28 王涛,杨明,向波涛,等．超临界水氧化法去除尿液中有机物的探索．航天医学与医学工程,199710(5):370~372

29 Li, L.; Gloyna, E.F.; Sawicki, J.E., Treatability of DNT process wastewater by supercritical water oxidation. Water Environ Res., 1993,63(3):250~257

30 漆新华,庄源益,袁有才,等．超临界水氧化处理苯胺废水．环境污染与控制,2001,23(2):56~58

31 向海涛,王涛,沈忠耀．乙醇废水质超临界水氧化处理工艺研究．环境科学学报,2002,22(1):17~20

32 向海波,王涛,砀基础,等．一种新兴的高效废物处理技术——超临界水氧化法．见:沈忠耀,杨基础,朱海．全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集．石家庄:1996, 314~318

33 向海波,王涛,刘军,等．超临界水氧化法处理含硫废水研究．化工环保,1999,19(2):75~49

34 林春绵,方建平,袁细宁,等．超临界水氧化法降解氧乐果的研究．中国环境科学,

2000,20(4):305~308

35 林春绵,袁细宁,杨植．超临界水氧化法降解甲胺磷的研究．环境科学学报,2000,20(11):714~718

36 姚华,吴素芳,陈丰秋,等．超临界水氧化含芳香族有机物废水的研究．化学反应工程与工艺,2000,16(3):301~308

37 鞠美庭,冯成武．连续式超临界水氧化装置处理有机废液的应用研究．水处理技术,2002,28(1):35~37

38 马承愚,姜安玺,彭英利．超临界流体技术在环境科学中的应用进展．现代化工,2002,22(11):17~20

39 马承愚,姜安玺,彭英利,等．超临界水氧化法处理除草剂生产废水及热能的研究．环境污染与防治,2004,26(5):372~374

40 李锦统,Brill T. B.,某些剧毒有机物物废料在高温至超临界水中处理实验．环境科学,1998,19(4):43~46

41 佐古猛．超临界流体を用いた环境クリ一ニら化技术．化学工学,1997,61(2):140~143

42 孟令辉,白永平,冯立群,等．超临界方法在塑料分解回收中的应用研究．中国塑料,1999,13(9):76~82

43 孟令辉,白永平,冯立群,等．超临界流体的应用研究——PET的分解、原料回收．材料科学与工艺,1999,7(2):96~99

44 Zhong Yi Ding, et al., Catalytic supercritical water oxidation: Phenol conversion and product selectivity. Environmental and technology, 1995, 29(11):2748~2756

45 Kuen-Song Lin, H. Paul Wang, Shape selectivity oxidation of 2-chlorophenol effected by CuO/ZSM-48. Applied Catalysis B: Environmental, 1999,22:261~267

46 Jianli Yu, Phillip E., Savage, Catalyst activity stability and transformations during oxidation in supercritical water. Applied Catalysis B: Environmental 2001,31:123~132

47 Aki S., Ding Z. Y., Abraham M. A., Catalytic supercritical water oxidation: stability of Cr_2O_3 catalyst. AIChE J., 1996,42(7):1995~2004

48 Frisch E. U., Supercritical water oxidation of acetic acid catalyzed by CeO_2/MnO_2. Ausin: University of Texas, 1992

第4章　超临界流体技术在环保领域中的应用

4.1　有机污染物的处理

4.1.1　超临界 CO_2 直接接触法处理水中敌敌畏

敌敌畏(DDVP)为一种有机磷杀虫剂，其生产废水对环境具有毒性污染，在人体中不易分解。卢子扬等[1]采用超临界 CO_2 直接接触法对纯水和工业废水中的敌敌畏进行了萃取实验，并对实验结果进行了分析。

(1) 实验方法

实验条件：萃取压力为25.0MPa，萃取温度60℃，萃取时间30min，CO_2 流量10L/min，样品体积20～30mL，质量分别为19.9g和29.8g(各做一次实验)。

(2) 结果分析

经过处理后的水用紫外光谱仪分析，结果见表4－1～表4－3。实验证明，去除率随 S/F 值的增大而增加，用超临界 CO_2 处理纯水中DDVP的去除率达100%，但对工业废水中的DDVP去

表4－1　DDVP水溶液的处理实验结果

样品序号	压力/MPa	温度/℃	时间/min	二氧化碳/(L/min)	二氧化碳质量/g	样品			S/F	去除率/%
						体积/mL	密度/(g/mL)	质量/g		
1	25.0	60	30	10	1300	20	0.9948	19.9	65.3	100.0
2	25.0	60	30	10	1250	30	0.9948	29.8	41.9	90.0

除率只有0.3%、11.1%和26.1%。这是因为较多其他化合物相互影响，使萃取率降低。

表4-2 DDVP水溶液处理前后的紫外光谱数据

样品序号	实验项目	波长/nm	吸光度	质量浓度/(mg/L)	处理水量/mL	去除率/%
1-1	处理前水样	200	1.8732	50.5	50.0	90.0
1-2	处理后水样	198	0.1964	5.0		
2-1	处理前水样	200	1.9106	50.0	20.0	100.0
2-2	处理后水样	198	0.0000	5.0		

表4-3 含DDVP工业废水的处理实验结果

样品序号	压力/MPa	温度/℃	时间/min	二氧化碳/(L/min)	二氧化碳质量/g	样品			S/F	去除率/%
						体积/mL	密度/(g/mL)	质量/g		
1	25.0	60	30	10	1150	10	1.0942	10.9	26.1	105.0
2	25.0	60	30	10	2870	30	1.0942	32.8	0.3	87.5
3	25.0	60	30	10	3250	30	1.0942	32.8	11.1	99.1

4.1.2 超临界CO_2处理有机氯化合物和杀虫剂、除草剂农药的实验

卢子扬等[2]研究了采用超临界CO_2萃取法处理三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、邻氯苯酚(OCP)等三种有机氯化合物及富士一号杀菌剂(IP)、富尔托杀菌剂(FT)、西玛津除草剂(CAT)、杀螟松(MEP)等四种农药水溶液的方法。实验处理方法分别为活性炭吸附再生法、直接接触法和逆流接触法。

(1) 实验方法

1) 活性炭吸附再生法　一般低于100mg/L浓度的TCE水，先用活性炭吸附，再对已达饱和吸附状态的活性炭用超临界CO_2进行再生。把50.0g准确称量的20~30目的活性炭颗粒(美国Calgon公司产品)充填在ϕ5mm×700mm玻璃管中做成吸附固定

床。在微型精密计量泵的带动下，使 TCE 水以 3.0mL/min 的稳定速度流过固定床，对入水与出水中的 TCE 浓度用 FID 监测仪进行监测，将已达饱和状态的活性炭取出，干燥至恒重，称量后作为活性炭试样备用。

将备用的活性炭称取一定的量，充填入一个 ϕ10mm × 13mm 的圆管状再生皿，再使超临界二氧化碳连续通过该皿对其中的活性炭进行再生。再生过程中，活性炭的量、超临界二氧化碳的流量、压力等均可以调整，以选择不同的 S/F，由此对再生过程进行控制。

2）直接接触法　对于高浓度 TCE 水，将其置于内径 38mm、高 42mm 的圆筒状耐压容器中，用内径 1.5mm 的硬塑料管把超临界 CO_2 导入容器底部。超临界二氧化碳在容器中从底部向上部逸散的过程中与 TCE 水溶液直接接触，将水中的 TCE 溶入超临界二氧化碳，然后带出，从而去除了水中的 TCE。实验室处理过程中，可以调整圆筒中的试液量，同时可以调节超临界二氧化碳的流量和压力，借以调节合适的 S/F 比，找出合适的处理条件。

3）逆流接触法　实验室中试规模的逆流接触处理装置流程如图 4 - 1 所示。把 500mg/kg 的 TCE 原水在 35℃、10MPa 条件下，用超临界二氧化碳进行处理。接触 40min 后，超临界二氧化碳供给量的比值 S/F 为 1.0，即可得到较充分的处理。逆流接触处理装置的核心部分是逆流接触塔，其内径为 50mm 或 20mm，长 4260mm，可耐 35MPa 以下的压力，塔身上有 4 个用耐压玻璃做成的观察窗。原水由上向下，超临界二氧化碳由下向上流，接触过程的界面位置可以自动控制。

（2）结果分析

用超临界 CO_2 可以较好地回收处理废水中的难分解有害化合物。回收后的化合物在超临界状态下没有发生化学变化，与原化合物完全一样，纯度高，再利用价值高。超临界二氧化碳处理方法没有二次污染。用过的二氧化碳可以回收利用。

在 35℃、20MPa 条件下，用超临界 CO_2 处理以下几种化合物

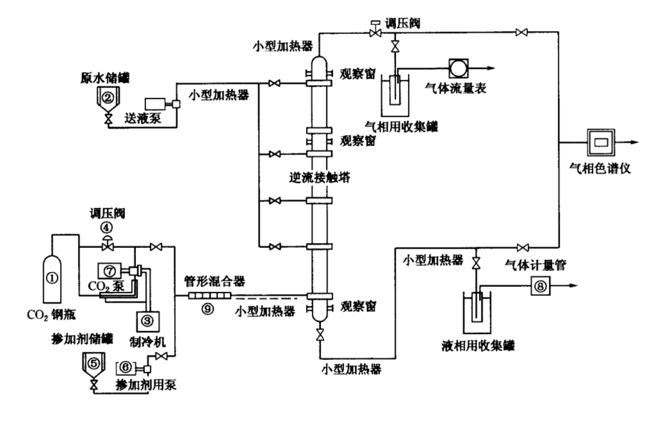


图 4-1　实验室中试规模的逆流接触法处理装置流程

时，容易处理的顺序如下：

TCE > PCE > OCP

四种农药的去除率顺序为：

IP > MEP > FT≈CAT

用逆流接触法对 TCE 和 PCE 的水溶液进行直接处理时，选择温度 35℃、压力 10MPa，原水接触 40min，超临界流体供给量对水溶液供给量的比 S/F 为 1.0 时，处理效果极好，处理水中几乎检不出 TCE 和 PCE。

1) 活性炭吸附再生法处理效果分析　图 4－2 和图 4－3 所示为有机氯化合物与芳香族硝基化合物的实验结果。有机氯化合物的再生性比芳香族硝基化合物要强，而在芳香族硝基化合物系列中，硝基苯(NB)的再生性又比 2,4－二硝基苯酚(NP)的再生性强。

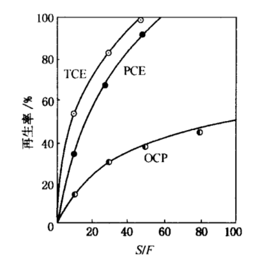


图 4－2　超临界 CO_2 再生三种有机氯化合物的实验结果

图 4－3　TCE 与芳香族硝基化合物的实验结果

一般认为，用超临界流体溶解某些化学物质时，化学物质与超临界流体的化学性质、结构越接近，则越容易被溶解。再生过程中，S/F 值越高，再生率越高，这一点对任何化合物都是一致的。

2）直接接触法效果分析　PCE 水溶液（100mg/L）的量对去除率的影响见表 4－4。超临界 CO_2 的量（S/F）与流速对水中 PCE 去除率的影响见表 4－5。

表 4－4　PCE 水溶液的量对去除率的影响

液量/mL	去除率/%		液量/mL	去除率/%	
	S/F 一定	CO_2 量一定		S/F 一定	CO_2 量一定
20	94.8	97.2	40	96.1	94.7
30	95.8	95.3			

表 4－5　超临界 CO_2 的量（S/F）与流速对水中 PCE 去除率的影响

流速/(L/min)	S/F	去除率/%	流速/(L/min)	S/F	去除率/%
1.5	0.5	93.5	2.0	0.5	91.3
1.5	1.0	96.9	2.0	1.0	95.2
1.5	2	99.2	2.0	2.0	98.5

研究了以上直接接触法的特点之后，对 TCE、PCE、OCP 分别进行处理实验，发现与活性炭再生法有近似的结果，即去除率有以下顺序：TCE > PCE > OCP。

对于 PCE 的 100mg/L 水溶液，超临界 CO_2 的温度与压力对水中 PCE 去除率的影响见表 4－6。表中数据表明，35℃比 30℃的去除率高，而同样在 35℃下，压力越高，去除率也越高。

表 4－6　超临界 CO_2 的温度与压力对水中 PCE 去除率的影响

温度/℃	压力/MPa	去除率/%	温度/℃	压力/MPa	去除率/%
30	10	91.4	35	20	96.9
35	7.5	94.7	35	30	98.0
35	10	95.3			

用同样的方法考察了四种农药的去除率，见表 4－7。去除率的顺序为：IP > MEP > FT ≈ CAT。

表 4-7 直接接触法对水中四种农药的去除率的比较

农药的种类	去除率/%	农药的种类	去除率/%
IP	54	CAT	34.0
FT	33.3	MEP	38.6

3) 逆流接触法结果分析　从原水与处理水的气相色谱分析结果表明，逆流接触法的效果较好，色谱中的第一峰是空气的峰，第二峰是 TCE 的峰。处理水色谱上 TCE 的峰与原水的 TCE 峰相比，几乎消失了。此外用 100mg/L 的 PCE 水也做了同样的逆流接触处理实验，处理水的色谱上 PCE 峰完全消失，与蒸馏水的色谱完全一样。

逆流接触法的优点是可以连续操作，容易获得很高的去除率，但对设备有较高要求，此外，参数控制需要有较高程度的自动化。

4.1.3 超临界 CO_2 萃取技术处理多氯联苯

多氯联苯(PCB)为联苯分子中的氢被氯取代所得的化合物。工业中用于载热体、塑料及橡胶的软化剂、涂料、油墨的添加剂以及在变电器中作绝缘油。PCB 化学性质稳定，可在环境中长期残留，并可通过食物链富集，蓄积在人的脂肪组织中。由于 PCB 可诱导微粒体酶，并且能抑制免疫功能和导致肿瘤及生殖毒性等，被列为强致癌物。Brady 等[3,4]从被污染的地表土和深层土中用极短的时间就将 90% 的 PCB 萃取出来。于恩平[5]研究了用超临界 CO_2 法从污染的物体中萃取 PCB，并测定了三种多氯联苯的同系物，以及萃取 PCB 的传质速率和有效性。

(1) *实验方法*

准确称量一定量的固体 PCB 样品(精确到 0.0001g)，加入到平衡池内，再用压缩机或加压泵将液态 CO_2 注入，并在等温状态下非常缓慢地升压，此时，从光学观测系统中可看到固体颗粒逐渐溶解到 CO_2 之中。随着压力的增加，溶解的固体颗粒越来越多。当只剩下很少的固体颗粒时，用减小平衡池体积的办法，即

利用水力泵推动平衡池内的柱塞改变体积，继续缓慢增压，注意观察，当最后一个微小颗粒消失，此时的压力即为平衡压力，所对应的温度和溶解度即为平衡温度和平衡溶解度。为了检验所测数据的可靠程度，应再反向进行一次测定，即利用柱塞反向移动，缓慢地增加平衡池的体积，亦即降低平衡池的压力。从理论上讲，应该在压力降到一很小值的情况下有第一颗固体粒子从流体相中析出，但实验做起来很困难。通常每组数据重复至少两次，一直到满意为止。

萃取 PCB 的实验条件：萃取压力 7.5 ~ 60MPa，萃取温度 303.15 ~ 373.15K，CO_2 流量 0.02 ~ 1.0g/s，夹带剂为甲醇、乙醇、苯、丙酮等，夹带剂浓度为 1% ~ 10%(摩尔分数)。

(2) 结果分析

1) PCB 溶解度实验结果分析

通过各种条件的实验，得到了 PCB 中三种同系物，即 4,4′ - 二氯联苯(缩写为 4,4′ - DCB)、2,3′,4′,5 - 四氯联苯(缩写为 2,3′,4′,5 - TCB)和 2,2′,3,3′,4,4′ - 六氯联苯(缩写为 2,2′,3,3′,4,4′ - HCB)。

实验结果表明 PCB 在超临界 CO_2 中的溶解度很低，往往比一些常见的碳氢化合物，如萘、菲、蒽等在相同条件下要低约一个数量级。这是因为 PCB 的各同系物的蒸气压非常低(一般低于 0.1Pa)和它们的相对相对分子质量较高的原因。比较本试验所测定的三种同系物的溶解度表明，其溶解度大小依次为二氯联苯 > 四氯联苯 > 六氯联苯，而它们相对分子质量的大小依次却是二氯联苯 < 苯四氯联苯 < 六氯联苯，这个事实证明了分子量越大溶解度越低的规律。

2) 萃取 PCB 的实验结果分析

① 操作条件影响分析　利用 Ottawa 细砂配制成含量为 247mg/mL 的试样，CO_2 流量为 0.07g/s 和 0.21g/s，温度为 305.65K 和 313.15K，压力为 10MPa 和 20MPa，萃取时间分别为 0.5min、1.0min、3.5min、7.0min、15min。实验结果如图 4 - 4 和

图 4－5 所示。从图 4－4 中可知，10MPa、305.65K 和 0.07g/sCO_2 流量时，经过 1min 或 3.5min 萃取，残留在样品中的 PCB 仅为 2～3mg/mL。在同样的条件下，当压力降低至 7.5MPa 时，欲使 PCB 在样品中的残留量达到相同，需 15min 的时间。从图 4－5 中可看出在同样的条件下，不同的操作温度对萃取速率的影响。操作温度在 313.15K 时的萃取能力不如 305.65K 好。

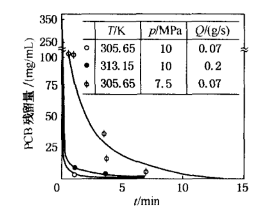


图 4－4　萃取压力对萃取 PCB 速率的影响

图 4－5　萃取温度对萃取速率的影响

② 夹带剂作用分析　图 4－6 表明了超临界 CO_2 萃取 PCB 时，使用夹带剂对萃取过程的影响。试验样品为含 Aroclor1248 原始浓度为 873mg/mL 的砂土，水的质量分数为 10%，CO_2 流量 0.07g/s，操作温度是 305.65K，操作压力为 10MPa。分别使用或不使用夹带剂(甲醇)进行对比实验。在以上操作条件完全相同的情况下进行对比实验，使用夹带剂(甲醇在混合流体中的质量分数为 5%)的萃取时间为 20min，不使用夹带剂为 60min。

实验样品是从实地采集的被污染的黏土，含 PCB 为 602.5mg/mL，实验条件为 10MPa 和 305.65K。在水含量影响对比实验中，一种样品的水的质量分数为 10%，另一种是干燥样。图 4－7 表明了实验结果，不含水分的样品在 15min 后 PCB 被完全萃取出来，含水分的样品需大约 120min 才全部萃取出 PCB。

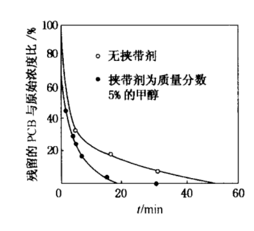


图 4-6 夹带剂对萃取过程的影响

图 4-7 含水量对萃取过程的影响

4.1.4 超临界水氧化技术降解氧乐果的实验

氧乐果是一种有机磷农药，对环境和人体有较大的危害。根据超临界水氧化技术有效降解有毒农药废水的原理，林春绵等[6,7]采用超临界水氧化技术对氧乐果废水进行了降解实验。

(1) 实验方法

实验条件：反应温度 380 ~ 400℃，反应压力 0.1 ~ 24.1MPa，进水浓度 3407 ~ 17368mg/L，流量 82 ~ 1333mL/h，氧化流量 117 ~ 188mL/h，反应时间 19.1 ~ 174.7s。

(2) 结果分析

不同条件下氧乐果在超临界水中氧化降解的实验结果见表 4-8。

表 4-8 不同条件下氧乐果在超临界水中氧化降解的实验结果

反应温度/℃	反应压力/MPa	废水浓度/(mg/L)	废水流量/(mL/h)	氧气			停留时间/s	COD 去除率/%
				流量/(mL/h)	压力/MPa	温度/℃		
350	24.1	9808	337	117	26.5	22.0	121.1	73.5
380	24.1	9808	343	117	26.5	22.0	71.3	77.1
410	24.1	9808	330	117	26.5	22.0	60.5	79.6

续表

反应温度/℃	反应压力/MPa	废水浓度/(mg/L)	废水流量/(mL/h)	氧气			停留时间/s	COD去除率/%
				流量/(mL/h)	压力/MPa	温度/℃		
440	24.1	9808	333	117	26.5	22.0	52.7	81.2
400	20.1	8969	428	115	23.0	23.5	39.7	71.2
400	22.1	8969	444	115	24.0	23.5	44.0	74.9
400	24.1	8969	409	115	27.0	23.5	53.6	77.2
400	26.1	8969	400	115	27.5	23.5	62.3	77.6
400	24.1	14369	382	171	26.5	24.5	174.7	85.6
400	24.1	14369	439	171	26.5	24.5	50.7	68.6
400	24.1	14369	947	171	26.5	24.5	26.2	53.9
400	24.1	14369	1333	171	26.5	24.5	19.1	40.0
390	24.1	14368	372	188	25.0	19.5	58.5	74.3
390	24.1	7203	345	188	25.0	19.5	62.1	71.2
390	24.1	3407	417	188	25.0	19.5	53.2	71.4

实验表明，SCWO技术能有效地降解有机农药氧乐果废水，随反应温度的升高，压力的增大和停留时间的延长，在一定浓度氧气作用下，废水COD去除率随之提高。经过实验进行动力学分析，导出了在SCWO条件下氧化降解氧乐果的动力学方程。

$$-\frac{d[COD]}{d\tau}=1.60\exp\frac{-2.25\times10^{4}}{RT}[COD]^{0.90}[O_2]_0^{-0.38}[H_2O]_0^{0.053} \tag{4-1}$$

式中 R——气体常数，J/(mol.K)；

T——温度，℃；

τ——停留时间，

[ ]——反应物浓度，mol/L；

下标0——初始态。

热力学计算表明，在超临界水-氧气体系中，随着氧气质量

分数的增加，体系的密度大大下降，也即在质量流量不变时，体积流量将大大增加，这样，停留时间就会缩短，COD 去除率就会大大下降，结果表现为氧化降解反应对氧的反应为 - 0.38 级。

4.1.5 超临界水中氧化降解甲胺磷

甲胺磷是典型的有机农药，其生产废水对环境造成很大污染。林春绵等[8]采用超临界水氧化技术对甲胺磷废水进行了降解实验。

(1) 实验方法

实验条件：反应温度 380 ~ 400℃，反应压力 20.1 ~ 24.0MPa，废水浓度 2061 ~ 13306mg/L，废水流量 275 ~ 973mL/h，氧气流量 92 ~ 188mL/h，反应时间 25.3 ~ 131.6s。

(2) 结果分析

不同条件下甲胺磷在超临界水中氧化降解的实验结果见表 4 - 9。

表 4 - 9 不同条件下甲胺磷在超临界水中氧化降解的实验结果

反应温度/℃	反应压力/MPa	废水浓度/(mg/L)	废水流量/(mL/h)	氧气			停留时间/s	COD 去除率/%
				流量/(mL/h)	压力/MPa	温度/℃		
350	24.1	4252	370	142	26.5	26	121.0	63.3
380	24.1	4252	370	142	26.5	26	63.7	65.9
410	24.1	4252	363	142	26.5	26	54.0	70.9
440	24.1	4252	364	142	24.5	26	47.5	97.4
400	20.1	7059	387	92	25.0	27	44.2	63.4
400	22.1	7059	391	92	26.0	27	50.7	77.1
400	24.1	7059	408	92	27.5	27	56.2	81.2
400	26.1	7059	383	92	26.5	27	67.6	82.7
400	24.1	4219	120	127	26.5	30	131.6	90.2
400	24.1	4219	361	127	26.5	30	58.7	79.3
400	24.1	4219	692	127	26.5	30	34.1	74.6

续表

反应温度/℃	反应压力/MPa	废水浓度/(mg/L)	废水流量/(mL/h)	氧气			停留时间/s	COD去除率/%
				流量/(mL/h)	压力/MPa	温度/℃		
400	24.1	4219	973	127	25.0	30	25.3	70.8
390	24.1	13306	277	188	26.0	23	68.1	74
390	24.1	6329	280	188	26.0	23	67.6	71.9
390	24.1	2921	275	188	26.0	23	68.4	64.4
390	24.1	2061	289	188	26.0	23	66.1	62.2

实验中随着反应温度的升高，压力的增大和停留时间的延长，甲胺磷水溶液 COD 去除率也随之提高。甲胺磷在超临界水条件下氧化降解的动力学方程为

$$-\frac{d[COD]}{d\tau}=8.69\times10^{5}\exp\frac{-9.61\times10^{4}}{RT}[COS]^{1.09}[O_2]_0^{-0.38}$$

式中 R——气体常数，J/(mol.K)；

T——温度，℃；

τ——停留时间，

[ ]——反应物浓度，mol/L；

下标 0——初始态。

试验结果表明，超临界水氧化法能有效地降解有机农药甲胺磷水溶液，COD 的最大去除率可达 97%以上。

4.1.6 超临界水氧化技术处理剧毒有机废料

二氨基乙二肟、氨基氰和蜜胺是高科技人工合成的剧毒、致癌有机化合物，采用高温高压下的 SCWO 技术可使之分解。李统锦等[9]对二氨基乙二肟、氨基氰和蜜胺等用超临界水氧化技术进行了实验研究。

(1) 实验方法

实验条件 反应温度 300~400℃，压力 27.5MPa，反应时间 5~120min。

(2) 结果分析

1) 水在加热到近临界点时，尤其在超临界水中，二氨基乙二肟和氨基氰既可以通过热解作用聚合成较高相对分子质量的氮杂环混合物，进而水解转化成水合 NH_3 和 CO_2，也可以直接发生水解作用，生成水合 NH_3 和 CO_2。

2) 超临界水可以有效地破坏那些含有危险的或剧毒的有机废料，使之生成无毒无害的水、二氧化碳、氨和无机盐等。

3) 对热稳定性较高的有机废料的处理，可以适度加进一些氧化剂，使危险的或有毒的有机废料转化更快速、更安全。

4) 在水热作用下，分子间键的断裂和重新结合可能首先发生于不饱和键位置上。

5) 与二氨基乙二肟和氨基氰实验成为鲜明对照的是，蜜胺对高温水直至超临界水显示相当高的抗破坏能力，如在实验条件下，要使加进反应器内 1mol 的固相蜜胺完全溶解，所需温度和相应时间是：300℃、60min；350℃、15min；375℃、10min；400℃、7.5min。实验中加进氧化剂，如过氧化氢，则情况大为改观。在 250℃的实验中，在保持其他条件相同的情况下，仅增加 9.5% H_2O_2，结果只要 20min 的实验时间就将全部蜜胺转化成 CO_2 和 NH_3。

4.2 废水的处理

4.2.1 超临界 CO_2 萃取法与吸附法结合处理有机废水

超临界 CO_2 萃取法与吸附法结合对高浓度的有机废水进行处理，是较有效的含有机污染物废水的处理方法。游静等[10]研究了用固相吸附与超临界 CO_2 法相结合富集水中有机污染物的方法，考察了萃取压力、温度、改性剂种类及其浓度、收集溶剂种类、流体流速、平衡时间、流体用量等 8 种因素对样品萃取脱附效果的影响及吸附剂的吸附线性范围，并对标准水样的富集回收率进行了测定。

(1) 实验方法

1) 固相吸附　在直径 5mm 的柱中装入 2.0gGDx－301 吸附剂，柱长约 20.0cm，3.0L 污水以 10mL/min 通过吸附柱，将吸附剂取出晾干后称量共重 3.6g。

2) 超临界 CO_2 萃取　将 1.8g 吸附剂转入萃取池，加入 0.5mL 甲醇作改性剂。在 22.0MPa、60℃下先平衡，再用 15.0mL 超临界 CO_2 流体动态萃取，平均流速 0.5mL/min，用乙醇收集萃取物。

(2) 结果分析

1) GDx－301 吸附范围考察　污染物浓度在 80mg/L 左右时，吸附效率随着增高，说明 GDx－301 对水中有机物的吸附量范围宽，污染浓度较高时仍然适用。

2) 萃取脱附条件的优化　考察压力、温度、改性剂种类及其浓度、收集溶剂种类、流体流速、平衡时间、流体用量等 8 种因素对标准水样萃取的影响，选取了 22.0MPa、60℃条件，以 0.5mL 甲醇作改性剂，静态萃取 5min 后用 15.0mL 超临界 CO_2 流体动态萃取 30min，萃取的最佳收集溶剂为乙醇。

3) 萃取脱附效率分析　用优选的条件对配制的标准水样进行分析，结果表明污水中存在有机污染物，如苯并噻吩、多环芳烃、苯酚、酞酸酯和苯胺类等。含量最高的是苯并噻吩和酞酸酯类。在改性剂存在并增加平衡时间的条件下，超临界 CO_2 萃取法不仅适用于弱极性有机物，而且对于极性较强的有机物如酚类等也有较好的效果，其结合固相吸附是一种较好的富集水中有机物的方法。超临界 CO_2 萃取法一般适用于固体和半固体原料的萃取，不适于流体状物的萃取，如与吸附法结合，先用吸附剂 GDx－301吸附水中有机物，再用超临界 CO_2 萃取脱附，即可将废水中有机物有效富集脱除，又可用超临界 CO_2 在较低温度下快速有效地脱附有机物。

4.2.2 超临界水氧化技术处理含硫废水

含硫废水产生于石油化工、炼焦、染料、制革、造纸、选矿

等工业生产中，而且硫不易降解处理，对环境造成严重污染。在排放的许多含硫废水中成分复杂，在常规处理中使用一种方法很难得到治理。而超临界水氧化技术处理含硫废水可一次性达标处理，无需另加其他方法二次处理，因此是一种值得推广的新型处理技术。向海波等[11]采用超临界水氧化技术对含硫废水进行了实验研究。

（1）实验方法

实验条件：反应温度 673.2 ~ 773.2K，反应压力 24 ~ 30MPa，反应时间 7.64 ~ 12.99s。

（2）结果分析

SCWO 法去除 S^{2-} 的实验结果见表 4 - 10。

表 4 - 10　SCWO 法去除 S^{2-} 的实验结果

温度/K	压力/MPa	反应时间/s	氧硫比	硫离子浓度/(mg/L)	去除率/%
673.2	24	8.01	3.36	531.8	84.16
673.2	26	8.71	4.04	481.3	92.77
673.2	28	9.36	3.99	484.7	98.39
673.2	30	9.28	3.13	551.5	99.70
723.2	24	11.4	3.34	528.2	92.96
723.2	26	9.34	3.16	492.3	89.71
723.2	30	12.99	3.12	493.2	99.43
773.2	24	7.64	5.36	411.3	100.00

SCWO 可将本试验模拟废水所含的 S^{2-} 高效去除，当[S^{2-}]为 522mg/L 时，在温度为 723.2K、压力为 26MPa、氧硫比为 3.47、反应时间约 17s 的条件下，S^{2-} 可被完全氧化为 SO_4^{2-} 而除去。S^{2-} 的去除率和完全氧化率受反应时间、压力、温度和氧硫比的影响较大。增加反应时间、压力和氧硫比可明显提高 S^{2-} 的去除率。温度对反应过程有双重影响。在本实验条件下，温度为 673.2K 时和 723.2K 时 S^{2-} 的去除率接近，773.2K 时 S^{2-} 去除率明显提高。

4.2.3 超临界水氧化技术处理苯酚废水

苯酚又名石炭酸，是一种有腐蚀性、有特殊气味和毒性的化合物。由于所含苯类为较难处理的物质，因此选用高温高压下SCWO法处理是必要的。林春绵等[8]、丁军委等[12]、鞠美庭等[13]均报道了采用超临界水氧化技术对苯酚废水进行处理的实验研究。

(1) 实验方法

1) 反应温度420℃，压力24.0MPa，苯酚浓度10g/L，质量流量214g/L(停留时间488s)，氧气过量10倍(过氧量为10)，降解率为99.6%。

2) 反应温度500℃，压力25.3MPa，过氧量3，停留时间10s，苯酚浓度180mg/L，去除率96%。

3) 反应温度410℃，压力25.5MPa，过氧量15，苯酚浓度40~2000mg/L,反应时间11min，去除率99.9%，反应时间3min，去除率99%。

(2) 结果分析

1) 降解率的影响因素

① 质量流量对降解率的影响　质量流量越大，降解率越低。当质量流量从80g/L增加到488g/L(停留时间从488s缩短至80s)时，苯酚降解率从99.6%降至95%。主要原因是质量流量越大，停留时间越短，反应越不彻底。

② 温度对降解率的影响　苯酚的降解率随温度的升高而增大。在420℃下，降解率高达99.6%。

③ 浓度对降解率的影响　在质量流量(停留时间)和氧气供给量不变的情况下，当初始浓度提高时，降解率没有降低，反而略有升高。

2) 苯酚去除率的影响因素

① 压力对苯酚去除率的影响　在425℃、反应时间4min、过氧量10的条件下，苯酚去除率随压力升高而提高。压力升高，反应物密度增大，提高了反应物浓度，反应物浓度的提高使反应

速率提高。

② 温度对苯酚去除率的影响　在其他条件相同的情况下，温度对苯酚去除率的影响不明显，425℃和400℃时的去除率基本相同。这是因为在较短的停留时间内就达到了较高的去除率，随停留时间的延长，不同温度下(温差不大时)去除率越来越接近，但在温度较高时，如400℃和500℃时，温度对去除率、停留时间的影响较小。

3）苯酚转化率的影响因素

① 停留时间对苯酚转化率的影响　其他条件相同(即24MPa和400℃以上时)，停留时间在11min时，苯酚的氧化产物中还含有未完全分解的带苯环的中间产物，如苯醌等。当转化率达到99%以上时，转化率随时间的增加越来越平缓，这是由于反应趋于完全的结果。

② 压力对苯酚转化率的影响　在405℃，浓度200mg/L，停留时间分别为3min、4min、5min和6min及不同压力条件下，苯酚的转化率不同，基本上在25～26MPa之间为最高。但不同的停留时间内，在25～26MPa间都有一个最高峰，在26MPa后，再加压会呈现转化率下降的趋势。

③ 温度对苯酚转化率的影响　在压力为26MPa，浓度为200mg/L，停留时间分别为3min、4min、5min和6min及其他条件不变的情况下，随反应温度的升高，苯酚的转化率提高。

④ 苯酚浓度对转化率的影响　在压力为27MPa，停留时间分别为3min、4min、5min和6min条件下，苯酚浓度为200mg/L时的转化率与浓度为40mg/L时的转化率相差不大，最低转化率为99.53%，最高为99.98%。表明过量氧气条件下增加浓度对其转化率影响不大。

4.2.4　超临界水氧化技术处理丙烯腈废水

丙烯腈厂产生的废水，因氰化物严重超标和COD极高，对环境造成严重污染，而用传统处理方法进行处理，大都不能达标，成为一大难题。采用超临界水氧化技术可在较短时间内有效

处理高含氰的丙烯腈废水，COD 去除率极高，且无二次污染。彭英利等[14]对吉林化工集团丙烯腈厂的丙烯腈废水进行了试验研究。

(1) 实验方法

实验条件：在间歇式工艺中，反应温度 400～600℃，反应压力 23～28MPa，反应时间 1～5min，分别在加催化剂和不加催化剂条件下进行实验，原废水 COD 值为 128000mg/L，实验过氧量 1～3 倍。

(2) 结果分析

分析过氧量、温度、压力和反应时间对 COD 去除率的影响，当其他条件相同时，过氧量超过 1 倍时，氧化趋于完全；达到过氧量 3 倍量，去除率最高为 99.99%。当温度达到大于 400℃时，COD 的去除率即可达到 99.0%；达到 600℃时，去除率达最高点 99.996%，而且反应稳定性好。反应时间在达 60s 后，氧化趋于完全，1～3min 内氧化去除率达 99.996%。压力在达到 24MPa 后，升高压力对去除率影响不大，但压力加大可迅速升高温度，反应时间缩短。实验表明在工艺条件优化下加催化剂与不加催化剂的去除率相同。

4.2.5 超临界水氧化技术处理农药除草剂废水

农药除草剂如 2,4 - D 废水，含有苯酚、乙酸、多种化合物和盐[15]。其中盐(氯化钠)的含量达 15%～17%，用常规方法不能有效处理，尤其是盐极不易根除，使用焚烧法会使盐蒸气在烟管中沉积而阻塞，而使用生物方法等均不能使盐脱除。石家庄开发区奇力科技有限公司采用超临界水氧化技术对高浓度(COD = 84000mg/L)2，4 - D 农药废水进行了中试处理，达到了排放标准，同时使盐脱除。

(1) 实验方法

实验条件：反应温度为 600～650℃，反应压力 25～28MPa，反应时间 1～5min，经浓缩后的废水 COD = 100000mg/L，空气量以池田公式计算值加入。

(2) 结果分析

反应温度在 500℃、压力 25MPa 时，COD 去除率只有 98.8%，温度达到 550～590℃时，去除率为 98.9%，但温度达到 618℃时，压力 25～28MPa 时 COD 去除率可达 99.9%。因此，温度提高，去除率增加，温度提高到 600℃以上方能达到一级排放标准。

4.2.6 超临界水氧化技术处理含油废水

石油化工工业产生大量的含油废水，有机物浓度高，使用常规方法均不易处理达标。赵朝成等[16]使用超临界水氧化技术对含油废水进行了实验研究，结果表明，在合适的温度、压力和反应时间条件下，COD 脱除率可达 99.9%。

(1) 实验方法

实验条件：温度 390℃，压力 28MPa，污水浓度 COD = 2653mg/L，氧气过量条件下。

(2) 结果分析

反应时间是影响 COD 脱除率的主要因素，随着反应时间的增加，COD 脱除率趋于完全。反应温度对 COD 的脱除率具有较大影响，除临界点附近外，COD 脱除率随温度的升高而增大。反应压力对 COD 的脱除率影响较小，超临界水氧化反应压力在 24～28MPa 较为合适。在过量氧气存在下，COD 浓度对其脱除率没有明显影响。COD 脱除率与反应时间、反应压力、反应温度及 COD 浓度的关系见表 4－11～表 4－14。

表 4－11 COD 脱除率与反应时间的关系

反应时间/min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
COD 脱除率/%	0	55.2	76.1	95.2	96.1	98.5	99.1	99.5	99.6	99.7	99.9

表 4－12 COD 脱除率与反应压力的关系

反应压力/MPa	22	23	24	25	26	27	28	29	30
COD 脱除率/%	70.4	71.8	74.6	75.8	76.5	77.6	76.2	74.2	73.1

表 4－13 COD 脱除率与反应温度的关系

反应温度/℃	380	390	400	410	420	430	440	450	460	470	480	490
COD 脱除率/%	70.4	76.0	75.2	76.9	77.4	77.9	78.8	79.5	81.2	83.4	84.3	85.6

表 4－14 COD 脱除率与 COD 浓度的关系

COD 浓度/(mg/L)	2600	1654	3005	987	1346	2244	644	950	1464	2470	3483	890
COD 脱除率/%	79.5	80.7	81.2	78.9	80.4	83.9	78.6	79.6	81.6	83.1	82.3	81.6

4.2.7 超临界水氧化技术处理高浓度制药废水

制药厂所排放的制药废水，COD 浓度较高，化学成分复杂，使用常规方法不能使废水中有机物得到降解。林春绵等[8]采用超临界水氧化技术对某制药厂的乙酰螺旋霉素废水进行了处理实验，取得了满意结果。

(1) 实验方法

实验条件：反应温度 400℃，反应压力 24MPa，停留时间 20.5 ~ 59.9s，COD 值为 15063mg/L，COD 去除率 77.7% ~ 86.7%。

(2) 结果分析

乙酰螺旋霉素废水超临界水氧化降解的实验数据见表 4－15。

表 4－15 乙酰螺旋霉素废水超临界水氧化降解的实验数据

分解温度/℃	分解压力/MPa	停留时间/s	过氧量	COD		
				进水浓度/(mg/L)	出水浓度/(mg/L)	去除率/%
400	24.0	59.9	17.1	15063	2003	86.7
400	24.0	48.7	12.9	15063	2049	86.4
400	24.0	23.7	5.1	15063	2982	80.2
400	24.0	20.5	4.2	15063	3359	77.7

由于乙酰螺旋霉素废水含盐时较高，实验中发现有无机盐析出的现象，这是因为无机盐在普通水中有较高的溶解度，在超临

界水中却因溶解度较小而析出。因此，用超临界水氧化法处理含盐量较高的有机废水时，在反应器的设计上必须考虑无机盐的分离和回收。

4.2.8 超临界水氧化技术处理酒精废水

酒精废水属于有机发酵废水，有机物浓度较高，可生化性差，由于所含物质热值高，较适合于用 SCWO 法处理。林春绵等[8]采用超临界水氧化技术分别对 COD 值为 4800mg/L 和 19826mg/L 的酒精废水进行了超临界水氧化降解实验研究。

(1) 实验方法

实验条件：反应温度 440℃，反应压力 24MPa，废水进水浓度 COD 值为 19826mg/L，停留时间 79s，COD 去除率为 99.2%。

(2) 结果分析

当废水降解的停留时间从 10.1s 增加到 54.5s 时，COD 的去除率则从 31.4% 上升到 97.0%，此时残留 COD 为 144mg/L。在差不多同样的条件下，对 COD 值为 19826mg/L 的废水进行处理，则 COD 去除率降至 82% 以下。此时残留 COD 约为 3600mg/L。

根据超临界水中有机污染物氧化降解的规律，如要降低废水出口 COD 值，则可以采用升高温度或压力，减小质量流量(即延长停留时间)以及保证一定的氧气过量倍数。由于压力对有机污染物氧化分解的影响不是很明显，且压力过高也提高了对设备的要求，所以压力不宜太高。显然，只要将停留时间延长约 1 倍，出口 COD 可降至 144mg/L 以下。由于实验装置的限制，没有进行实验验证。实验中将温度从 400℃提高到 440℃，停留时间控制在 38.4s，这时 COD 的去除率可达 99.2%，此时残留 COD 为 157mg/L。不同条件下酒精废水超临界水氧化降解的实验数据见表 4 - 16。

4.2.9 超临界水氧化技术处理芳香族有机废水

含芳香族化合物的有机废水由于化学结构稳定，造成 COD 值较高，用常规方法难以去除，造成环境的污染。姚华等[17]采用超临界水氧化技术，在自行建立的管式平推流反应装置上，对

含苯酚和硝基苯等芳香族有机废水进行超临界水氧化实验。

表 4-16　不同条件下酒精废水超临界水氧化降解的实验数据

分解温度/℃	分解压力/MPa	停留时间/s	过氧量	COD		
				进水浓度/(mg/L)	出水浓度/(mg/L)	去除率/%
400	24.0	53.5	45.5	4800	144	97.0
400	24.0	28.6	23.5	4800	442	90.8
400	24.0	15.2	10.9	4800	2059	57.1
400	24.0	10.1	6.8	4800	3293	31.4
400	24.0	71.2	18.8	19823	3569	82.0
400	24.0	62.6	16.4	19826	3826	80.7
400	24.0	31.0	6.3	19826	4699	76.3
400	24.0	29.8	5.8	19826	4758	76.0
400	24.0	24.4	10.1	19826	357	98.2
400	24.0	38.4	17.9	19826	157	99.2

(1) 实验方法

实验条件：反应温度 400~500℃，反应压力 25MPa，反应时间 2~8s，进水有机物浓度$(1.8 \sim 3.3) \times 10^{-4}$mol/L，过氧量为 3 倍。

(2) 结果分析

1) 即使对酚含量极少的废水，超临界水氧化法也能够在很短的停留时间内，使脱酚率达 96%以上。

2) 反应温度、停留时间对苯酚及硝基苯转化率的影响基本相同，即转化率均随反应温度升高，随反应停留时间增加而上升。

3) 硝基苯比苯酚难氧化，在接近相同的反应条件下，硝基苯的转化率要比苯酚低得多，而且，硝基苯的转化率随停留时间增加而增加的程度要小得多。

4) 苯酚在压力为 25MPa，温度为 400~500℃的超临界水中氧

化时，当过氧量为 3 倍时，苯酚消失的速率方程式如下：

$$-r = 1.12 \times 10^4 \exp\left(\frac{-6.11 \times 10^4}{RT}\right) c^{1.07} \qquad (4-2)$$

苯酚的反应级数为 1.07，可以认为是一级反应，此时，苯酚氧化的活化能为 6.11×10^4J/mol。

4.2.10 超临界水降解葡萄糖废水

葡萄糖是一种单糖(醛糖)，分解点为 146℃，具有强心、利尿解毒和补充营养的作用，广泛用于食品、医药、印染和制革工业。含葡萄糖的废水因是高浓度的有机废水，难以生化处理，需用焚烧法或超临界水氧化法等，而超临界水氧化法是替代焚烧法高效处理高浓度有机废水的有效方法。林春绵等[18]采用超临界水氧化法对葡萄糖废水进行了降解实验。

(1) 实验方法

实验条件：反应温度 400℃，反应压力 24MPa，废水流量 224mL/h，氧化剂流量 124mL/h，停留时间 100.1s。

(2) 结果分析

在上述条件下，废水 COD 的去除率为 98.0%，经分析各种因素对 COD 去除率的影响，结果表明，停留时间的变化对去除率的影响最明显，当停留时间从 16.5s 延长至 88.2s 时，COD 去除率从 86.7%提高到 98.0%。温度的变化对 COD 去除率影响也很明显，当温度从 350℃升高到 430℃时，COD 去除率从 84.1%提高到 98.7%，较高温度有利于葡萄糖的氧化降解。压力的改变对 COD 去除率也有一定的影响，实际上由于压力的升高，超临界水的密度增大，水的停留时间也相应延长，因此 COD 去除率随之提高。

4.3 煤的脱硫

煤炭中一般都含有少量的硫，工业和生活用煤量极大，硫的集聚量也较大，对环境造成严重污染。因此，降低和去除煤中的硫是

一个亟待解决的课题。超临界流体技术在反应分离方面的另一个应用实例是：高含硫煤燃烧前的脱硫。在此过程中，超临界乙醇被作为萃取剂和反应物，在除去煤中有机硫组分的同时还除去一些氯化物。采用这种方法处理后的煤，硫含量能减少 48%[19]。

樊文苓等人[20]通过超临界水对无烟煤及炼焦煤进行了脱硫试验，研究了超临界水的脱硫能力和最佳反应条件，为超临界水技术脱硫成为一种行之有效的方法提供了有参考价值的实验数据。

(1) 实验方法

称取一定量的原煤样，碾磨至 100 目，加入蒸馏水，密封于莫雷型小高压釜中反应。反应温度为 350℃或 400℃，压力按反应填充度要求，使其等于或大于水的临界压力，反应时间 7d。反应结束后经流动冷水淬火后，打开高压釜即闻到强烈的 H_2S 气味(仅少数实验无明显气味)，分别取出液相和固相。固相煤样反应后有部分黏结成团的，将其碾碎后用蒸馏水清洗过滤，在 80℃下烘干待测。液相水溶液较实验前略显浑浊，偏酸性($pH \approx 5$)，并带有一定程度的油性，个别的还有明显的汽油味，此时溶液呈浅棕黄色。固相煤样中硫的分析用高温燃烧法测定。由反应前后煤样的总硫含量之差与原煤的硫含量之比求出原煤经超临界水处理后的脱硫率。对溶解到液相中的硫，固有部分以 H_2S 气体逸出，故无测定意义。另外对部分实验产物通过经红外光谱测定，初步分析了超临界水脱硫对原煤有机官能团的破坏情况。

(2) 结果分析

表 4－17 和表 4－18 分别为六盘水地区炼焦煤和织金、黔西地区无烟煤的脱硫实验结果。

研究表明，超临界水对煤中硫的脱除有较强的能力。无论是炼焦煤还是无烟煤经超临界水作用后其含硫量均有不同程度的降低。温度升高有利于煤的脱硫；同样的温度，压力增大则对煤的脱硫不利(其中还包括了水煤比的相反影响，即煤的脱硫率随水煤比的提高而增大)。超临界水的脱硫效果还与煤的品种有关(如

3号煤的脱硫率比2号煤差)。这说明除了受外部实验条件控制外，煤硫的含量及其赋存状态将直接影响煤的脱硫效果。

表4-17　超临界水处理炼焦煤的脱硫实验结果

实验号	原煤号	反应物 煤+水	反应条件			反应结果	
			温度/ ℃	压力/ MPa	时间/ d	煤的含硫量/ %	脱硫率/ %
M-01	六盘水1号	1.5g+8mL	400	55	6	0.23	52.1
M-02	六盘水2号	1.5g+8mL	350	22	6	0.45	45.8
M-03	六盘水3号	1.5g+8mL	350	22	6	1.07	33.1
M-04	六盘水2号	2.5g+8mL	400	55	8	0.35	57.8
M-05	六盘水2号	2.5g+10mL	400	70	8	0.41	50.6
M-06	六盘水3号	2.5g+8mL	400	55	6	0.98	38.8
M-07	六盘水2号	5g+8mL	350	25	7	0.48	42.2
M-08	六盘水2号	5g+4mL	400	30	7	0.52	37.3
M-09	六盘水3号	5g+8mL	350	25	7	1.27	20.6
M-10	六盘水3号	5g+4mL	400	30	7	0.91	43.1

注：六盘水1号原煤含硫量为0.48%，2号原煤含硫量为0.83%，3号原煤含硫量为1.60%。

表4-18　超临界水处理无烟煤的脱硫实验结果

实验号	原煤号	反应物 煤+水	反应结果	
			煤的含硫量/%	脱硫率/%
M-11	织金1号	5g+8mL	1.25	35.2
M-12	黔西1号	5g+8mL	2.26	32.1
M-13	黔西2号	5g+8mL	0.38	19.1
M-14	织金1号	5.2g+8mL	1.26	34.7
M-15	黔西1号	5.2g+8mL	2.32	30.3
M-16	黔西2号	5.2g+8mL	0.39	17.0

注：(1)织金1号煤含硫量为1.93%，黔西1号煤含硫量为3.33%，黔西2号煤含硫量为0.47%。

(2)反应温度为350℃，压力为25MPa，时间为7d。

为了研究超临界水脱硫对煤质变化的影响，对原煤和反应后的煤样进行煤炭全分析。炼焦煤的各项指标中最明显的改变是挥发分和焦渣特征值变小，后者由 7 降至 3 以下，说明超临界水的作用使焦煤的品质降低，就贫瘦煤或无烟煤(从焦煤变到无烟煤，焦渣特征值由 7 降为 1)。因此，上述实验即使得到较好的脱硫效果，也不能用于整套产生经济效益的炼焦工业，脱硫后的煤仅作为燃料用煤显然是不利的。对于无烟煤，则不存在这个问题，经超临界水处理后，所测定的各项指标均在较小范围内变动，并无煤质的改变。因此，只有在这种情况下，才能以脱硫效果的好坏直接说明处理方法的可行性。然而实验室的有效脱硫方法是否能扩大应用，还需从生产效益和环保治理等方面加以综合论证才能作出决策。

煤的脱硫效果受反应温度、压力和介质等条件的影响。就温度而言，高于水的临界温度对煤的脱硫比较有利(M－08 实验例外，原因待查)。压力的影响与温度和水煤比有关，在临界温度(350℃)以下，脱硫率随压力的增大而减小。400℃时，因实验中水煤比改变较大(与压力的影响相反)，故对煤的脱硫率应考虑两者的综合影响。超临界碱液对无烟煤有较好的脱硫效果，但对炼焦煤的脱硫能力不如超临界水强，原因还有待于进一步研究。超临界水的脱硫效果可能还与煤中硫的赋存状态以及有机硫的含量直接有关。

马承愚等[21]使用重庆中梁山煤矿的煤样，含硫质量分数为 3.0%，研磨成粒径小于 0.2mm 的煤粉，加入自来水，按煤水质量比为 15：85 配成煤浆，用泵打入到二级反应器，加热温度为 250～400℃，同时用空气压缩机和增压泵两级加压，送入空气，当压力控制在 15～25MPa 的条件下，煤中有机质被氧化成 CO_2 和水，煤中硫被氧化硫酸盐成为无机质沉淀分离。当反应时间超过 2h 后，脱硫效率大于 80%。添加催化剂可降低反应温度和压力，脱硫效率可超过 90%，并且能够实现连续性操作，保证了工业化规模运行的可行性。

4.4 高分子材料分解与循环再生利用

4.4.1 超临界流体解聚废旧塑料

塑料是高分子三大合成材料之一，由于具有质量轻、耐久性高、易于加工和化学稳定性好等特性，被广泛地用于工业生产和人们日常生活中，如机械零部件、电子器件、包装材料和玩具等。在日常生活中，有大量的塑料废弃物产生；在聚合物的生产过程及塑料加工中，也会产生一些废料、边角料等。由于环境要求日益提高，这种不易分解材料的处理一直作为世界发达国家的主要研究与开发课题。采用超临界解聚技术可使之转换为燃料油或各种化学原料，也可还原成化学单体循环使用，这一方面消除了大量塑料废弃物对环境的严重污染，另一方面将塑料废弃物重新回收利用，防止了资源的巨大浪费。

在超临界流体(水或甲醇)条件下，高分子材料可以分解成单体或其他有用成分，包括聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚氨酯、尼龙-6、尼龙-66、聚乙烯对苯二酸酯(PET)等。近年来，这一课题已经成为国际学术研究和工业开发的一个热点[22~25]。在温度290~400℃和压力7.3~40MPa条件下，高分子材料中含有的醚键、酯键或酸-胺键，在不同流体的超临界或亚临界环境中极易分解，反应时间较短。例如，PET在超临界水中，2~10min内可将原料中90%以上的大分子分解成单体、对苯二酸和乙二醇等。表4-19给出了一些颜料在超临界和亚临界水中的分解实验数据。

表4-19 几种塑料在水中的分解

废塑料	质量/g	温度/K	压力/MPa	时间/min	残余质量/g	分解度/%
环氧树脂	0.299	563	7.8	40	0.018	94
不饱和聚酯	0.306	563	7.4	30	0.024	92
酚树脂	0.3	563	7.3	30	0.195	35
聚氯乙烯	0.302	563	7.3	30	0.115	62
酚树脂	0.313	573	29	30	0.163	48

超临界流体中的解聚反应，主要是利用超临界流体优异的溶解能力和传质性能，分解或降解高分子废弃物，得到气体、液体和固体产物[26]。目前，在超临界介质中进行聚合物解聚反应的研究已取得了阶段性成果：

(1) 聚对苯二甲酸二乙醇酯(PET)

王汉夫等[27]分别以超临界甲醇、乙醇为介质，对 PET 的降解规律进行了探索，并通过红外、色谱等分析手段，研究降解后单体回收率与温度、压力及反应时间的关系，确定甲醇对 PET 降解的最佳条件为反应温度 300℃，反应压力 14MPa，反应时间 30min；确定乙醇对 PET 降解的最佳条件为反应温度 350℃，反应压力 17MPa，反应时间 60min。

曹维良等[28]研究了 PET 在超临界甲醇中的解聚行为及温度、压力和反应时间对 PET 解聚率的影响，发现 PET 在超临界甲醇中可迅速地完全解聚。红外光谱检测解聚产物是纯度很高的对苯二甲酸二甲酯(DMT)单体和乙二醇(EG)。

Tadafumi 等[29]研究了 400℃、40MPa 下超临界水中 PET 的降解情况，发现在超临界水中反应 2min 后，PET 的分解率便达到了 95%；12.5min 后，对苯二甲酸(TPA)的回收率达到 90%。然而由于 TPA 的催化作用，乙二醇被大部分分解，回收率很低。

Chen 等[30]在 190 ~ 240℃、0.1 ~ 0.62MPa 及不同的乙二醇/PET 比值下，详细研究了乙二醇解聚 PET 聚酯的反应，认为反应机理由式(1)和式(2)组成：

$$\text{PET} + \text{EG} \longrightarrow \text{BHET} + \text{低聚物} \quad (1)$$

$$\text{BHET} \longleftrightarrow \text{低聚物} + \text{EG} \quad (2)$$

通过实验发现，解聚速率与反应温度、压力以及乙二醇/PET 的比值有关，在一定的温度压力和 PET 浓度下获得该反应的简化动力学方程如下式所示：

$$R_{\text{解聚}} = k[\text{EG}]^2 \quad (4-3)$$

(2) 聚苯乙烯(PS)

陈克宇等[31]研究了聚苯乙烯泡沫在超临界水中的降解反应，

考察了反应时间、温度和添加剂对降解反应的影响。实验结果显示，超临界水能将聚苯乙烯泡沫降解为油状产物。在反应的前30min内，相对分子质量降低了约98%；提高温度对反应时间短的或无添加剂的配方有明显的促降解作用；添加剂用量在5%左右时为准。

聚苯乙烯(PS)在超临界水中分解比想象的容易，5~10min即可完全分解，分解产物中含有苯乙烯、甲苯和二甲苯等物质[32]。

徐鸣等[33]研究了在超临界水中，添加剂的品种和用量对聚苯乙烯泡沫塑料分解的影响。实验结果显示，添加剂品种和用量都能不同程度地加速分解反应。在反应开始后约0.5~1h内，促进效果最明显。分析结果表明，油状分解产物的组成是苯的衍生物。

W. Douglas Lilac等[34]研究了废弃聚苯乙烯塑料在无氧和部分氧的条件下在超临界水中苯乙烯单体生成的机理及动力学。作者指出了在上述两种条件下聚苯乙烯解聚的机理，并认为在无氧的条件下，苯乙烯的产量较小，而在PS/O_2适中的情况下，苯乙烯的产率可达71%，并且能把CO_2的产量控制得尽可能的小。

Vishal Karmore等[35]研究了聚苯乙烯在5.0MPa、300~330℃条件下在超临界苯中降解的动力学分布。作者通过假定降解速率常数与分子摩尔质量成线性关系来探讨连续动力学分布，结果表明，反应的速率常数在1.26~2.22min^{-1}范围内，这比Madras等[36]得出的300℃温度下的降解速率常数值0.0745min^{-1}要大许多。反应速率常数与温度有关，通过求得不同温度下的速率常数而得出反应活化能值为13.8kcal/mol，而在通常压力下Madras等[36]得出的值为7.5kcal/mol、Chiantore等[37]得出的值为6.9kcal/mol。

潘志彦等[38]对聚苯乙烯在超临界二甲苯介质中的解聚反应进行了研究，在温度340~390℃、压力5~10MPa条件下，产物用GC-MS分析表明，解聚产物多达107种，含量最多的是苯乙烯的二聚物、丙基苯和对甲基苯乙烯二聚物。在实验取值范围

内，主要产物苯乙烯二聚物及解聚转化率随温度升高而增加。在一级反应的基础上，由数据拟合求出了反应速率常数的表达式，能较好地预测实验结果。

Liu等[39]在流化床反应器内以6.6℃/s加热速率解聚苯乙烯以回收苯乙烯及其他芳香烃单体，当温度从450℃升高到600℃时，其产率也从70%增加到86.6%，在600℃时苯乙烯产率达到最大值，为78.7%。在500℃时，产物中单体占78%、二聚物占7%、三聚物占6%。

Zheng Fang等[40]进行了聚苯乙烯在空气环境和在超临界水中解聚的比较研究，发现PS在496.1℃以上分解成苯乙烯状的产物，此时PS才呈现溶解状态。如果以2.9℃/s的速度加热，在464.4℃、681MPa条件下PS几乎不溶解，也没有反应发生。在超临界条件下，在271.7～320.2℃范围内PS会熔解，这个范围高于其熔点。反应中有水珠状产物，其颜色不断变化，并有气体产物产生。在整个反应过程中，总是存在水和熔融状的PS/液体产物的两相存在，液体产物经分析认为是苯乙烯及其衍生物。

(3) 聚异戊二烯

Dhawan等[41]在349℃和13.8MPa的高压釜里，以超临界甲苯为媒介，对顺-聚异戊二烯进行热解。反应产物通过气相色谱进行检测，发现产物总计有171种(包括异构体)。聚合物大部分裂解为低相对分子质量的芳烃，主要有二甲苯、烷基苯和联苯烯烃。在相同的操作条件下，对飞机废旧轮胎橡胶进行以甲苯为媒介的超临界处理后，得到相似的结论。

Lee等[42]对顺-聚异戊二烯橡胶在超临界四氢呋喃介质中的解聚进行了研究。解聚过程可以通过降解程度和用GC、FT-IR和GC-MS仪器分析获得的解聚产物来描述。结果表明，顺-聚异戊二烯橡胶经过3h降解成低分子聚合物，其相对分子质量变化的幅值极小，同时产生不少于10种有机化合物。其产物随着操作条件的变化而不同。此时，顺-聚异戊二烯橡胶的降解受到操作压力的影响，同时受浓度的抑制。

Dhawan 等[41]和 Lee Sunggyu 等[43]研究了聚异戊二烯及废弃轮胎的超临界四氢化萘和甲苯的解聚反应，得到以二甲苯为主的产品，研究表明，随降解条件的改变而得到不同的产品。

(4) 聚碳酸酯(PC)

用超临界水对聚碳酸酯(PC)的分解实验表明[44,45]，作为分解物的双酚 - A 纯度达到 95%，而剩余的 5% 又是作为 PC 末端封端剂使用的苯酚，因此这种反应的原料回收纯度极高。

对聚碳酸酯(PC)的超临界水分解的研究结果表明[44]：分解生成物中有气体、水溶性成分和油状成分之分。气体主要是 CO_2，含有少量 CO；水溶性成分主要是苯酚，其中含有少量异丙基苯酚；油状成分是双酚 - A 的低聚物。

考查温度的影响发现：在 325 ~ 400℃这一区间 CO_2 的发生量一定随着温度的进一步升高而增加，同时气体中有 CO 产生，且随之比例急剧增加。另外，水相中苯酚的浓度随温度增加而增加，但过临界点后，反而下降，进一步提高温度，浓度再次增加。在临界温度以上，生成水相中有黑色浮游物生成，温度越高生成量越多。另外，油状成分用甲醇稀释后测定乌氏黏度，结果表明溶液黏度随温度的升高而变小，这被认为是高温生成物相对分子质量变小的缘故。

考查反应压力的影响发现：反应压力越低，生成气体的体积越大，而气体的组分并不发生变化。在水相中，苯酚的量随反应压力的增大而增大，同时，黑色的浮游物由低压时的固体变成了悬浮物。

为了考查氧对 PC 分解反应的影响，其他条件不变，加入 30% 的 H_2O_2，结果表明，过氧化氢的浓度越高，气体中的 CO 比例越小，水相中苯酚的浓度越大，确定起到了促进作用。

(5) 聚乙烯(PE)的分解回收

对于加成聚合物 PE、PP 等塑料，许多学者做过研究，发现在超临界水中 PE 的分解速率及产率比缩聚物差得很多。400℃下，完全分解需要 4 ~ 10h，而 450℃下为 1 ~ 5h；500℃以上时为

5min左右。可见随温度增高，分解速率显著提高。在体系中导入水量2%的氧气(0.1～1MPa)，反应效率明显提高，400℃时，2h分解完全。另外，使PE粒子变小，使与水的接触面积扩大，同样有利于分解速率的提高。当粒径为0.1mm时，400℃下，分解时间仅为10min。

分解生成物中油相主要含有链烷烃、链烯烃等，随着反应时间的延长，这些物质有进一步转化成芳香族化合物的可能。在水相中有乙醇、丁醇等成分，也有由乙醇脱水产生的少量的乙醛等物质。

(6) 其他

超临界水降解处理废旧PVC显示了很好的潜力。在20cm^3的高压反应器中，PVC颗粒和水分别为0.1g和10g，在400℃到600℃之间，反应1h，然后冷却至室温，取样进行GC－MS分析。在400℃、37.0MPa反应，得到的液相产品中有苯、酚、乙酸等，气相产品中有丁烷、丙烷和戊烷等。在600℃、60MPa反应，液相产品中有苯、酚、萘等，气相产品中有丁烷、丙烷和戊烷等。氯原子以氯化氢水溶液的形式被回收。

Shibata等[46]在高温(200～250℃)、高压(4～14MPa)和甲醇过量的状态下，对聚丁烯对二酸脂(PBT)进行解聚。考虑到甲醇的临界点(239.4℃，8.09MPa)，在反应温度为240℃下，反应压力范围在6～14MPa之间变化。结果表明，在回收不同压力、浓度下的二甲基对苯二酸脂和1,4－丁二醇，甲醇的超临界状态不是PBT降解的主要影响因素，压力的影响可以忽略。相反，在压力为12MPa，温度为200～250℃之间变化时，在高于PBT的熔点(227℃)的降解速率常数大于反应温度(200～210℃)下的速率常数。结果表明，PBT的熔化是其短时间降解的一个重要因素。

新井等[47]利用超临界水对纤维素进行了分解实验，从活化能角度对加水分解和热分解进行了对比，由纤维素加水分解反应速率和热分解反应速度的比较可以看出：在超临界状态下，温度越高，加水分解反应的速率越快，就是说加水分解占主导地位。

压力越高，纤维素的分解速率越快，生成的葡萄糖越多；而葡萄糖要进行异构化和分子内的脱水反应，但在高温下这些二次反应得到抑制。因此，超临界状态下，纤维素的分解速度快，葡萄糖的产率高。400℃、35MPa 条件下，25ms 葡萄糖的收率可达75%，这一结果，靠现在使用的酸催化反应是得不到的，因此可以看出，超临界水作为一种新的聚合物分解手段是很有发展前途的。

Dubois 等[48]对原子发电站用过的离子交换树脂进行了超临界水的分解实验，结果表明，分解程度较低(5%)，而分解中的各类反应比较复杂。在日本，由于有害物质的排放进行分解处理，成为保护环境的一个新措施。目前，PCB 及有机氯化合物等利用超临界水处理可 100%实现无害化。

4.4.2 超临界水油化废塑料

日本东北电力公司从 1992 年开始研究超临界水油化，1997 年 10 月开始同三菱重工业公司进行联合研究，在其子公司北日本电线公司建造一处理能力为 0.5t/d 的实验装置，1998 年 1 月投入试验运转[49]。该装置用于处理电力工业的废塑料如废电线包皮等。废塑料粉碎后与水混合，加热、加压至 374℃和 22.1MPa 超临界状态分解成油。此外，日本物质工学工业研究所和熊本县工业技术中心共同研究用超临界水分解玻璃纤维增强不饱和树脂复合料(FRP)回收油分和纤维成分已获得初步成果。实验证明采用超临界对废塑料进行油化是可能的和可行的，超临界水油化可加速塑料分解，相对其他油化工艺，具有效率高、出油率高、无残渣和不结焦等优点，所需设备尺寸较小，回收的油主要是轻油，几乎无副产物。

(1) 实验方法

试验装置为容积 100mL 的高压釜。将聚乙烯和水加入高压釜内，通过加热升温进行油化试验，反应完毕后将高压釜降至室温，用苯将油分从水中提出。超临界水的密度由高压釜的加水量控制。

在反应温度415℃、反应时间3h条件下，所产油分的黏度和加水率(密度)有关，为此可通过控制加水率使油分由液状向黏稠糊状转变。具体关系见表4-20。

表4-20 油分黏度和加水率的关系

加水率/%	20	30	40	45	50	60
油分黏度/CP	0.1	800	1000	500	100	110

考虑到实用化时大型设备快速生产的问题，进行了高温、短时的高速分解实验，实验装置采用了可快速升温的感应加热式高压釜。试验结果见表4-21。

表4-21 高速分解实验结果

反应温度/℃	反应时间	水/PE	加水率/%	油的外观	油化率/%	煤气发生量/(mL/g)
425	2h	5/1	30	糊状	90.2	51.2
480	5min	5/1	30	液状	83	105.6

由表4-21可以看出，反应时间缩短至5min，油化率仍高达83%，且无结焦，说明高速分解工艺可行。

作为实用工艺系统应做到不排放废物，为此应解决反应后水的反复循环利用问题。为研究反应后的水是否可用，按加水率40%、反应温度415℃、反应时间3h的水按同样条件进行再用实验，结果证实得到同样的油化结构。据此证实聚乙烯类油化工艺的总体系统是可行的。

进行连续处理实验，结果如下：

1）小试

① 小试装置　由基础实验得知，利用超临界水对废塑料进行高收率、快速油化分解是可能的。于是以开发连续油化工艺为目标，制造了小型连续油化装置，就反应温度、反应时间、水和塑料的比例等变化对油化率的影响进行了实验。实验装置由原料处理、反应器、冷却器和分离器等组成，处理量为2.4kg/d，水

或水塑料浆和熔化后的废塑料均可连续压入反应器，反应器为管式，采用电加热。

② 聚乙烯的连续油化　据试验结果，反应温度与分解油的组成关系见表4-22，反应时间与分解油的组成关系见表4-23。

表4-22　反应温度与分解油的组成关系

项　　目		煤气	汽油馏分	煤油馏分	柴油馏分	重油馏分
反应温度/℃	490	10%	29%	24%	16%	20%
	500	15%	35%	23%	16%	11%
	520	27%	40%	40%	9%	4%

表4-23　反应时间与分解油的组成关系

项　　目		煤气	汽油馏分	煤油馏分	柴油馏分	重油馏分
反应时间/min	1	13%	26%	21%	18%	22%
	2	17%	33%	25%	14%	11%
	3	28%	36%	23%	8%	5%

2）中试

a. 中试装置简介　根据小试结果设计和制造了中试装置，这一中试装置具有以下主要特点：

① 原料供应采用了熔融塑料和塑料水浆两种经泵送入反应器的方式，故对热塑性塑料和热固性塑料均可处理。

② 反应管采用了反应能力为日处理数10t的实用装置用的单支管，从而试验结果有利于实用化。

③ 由于比其他热分解法的油化系统的处理能力大，故可通过增加立式反应管以提高能力，有利于减少占地面积和实现规模效益。

④ 利用反应后高温流体的余热对供应反应管的水或水塑料浆及反应器燃烧器通过用空气等作为介质进行预热，以节约能源。

⑤ 反应后的水循环再利用。

b. 交联型聚乙烯的油化　试验材料采用了含碳 0.63% 的交联型聚乙烯。该材料分子间呈连锁状结合，但作为废物时则无热塑性且加工困难，至目前几乎全部被填埋处理。

实验时将交联型聚乙烯粉碎，制成水浆，连续送入反应器，并改变反应温度、反应时间进行油化分解实验。油化率高达 80% ~ 90%，反应温度、反应时间对油化率的影响和小试结果基本相同。

在反应温度 479℃、反应压力 25MPa、反应时间 2min 时油化率为 86%，其中汽油馏分占 21%（< 160℃），煤油、柴油馏分占 40%（在 160 ~ 360℃ 区间），大于 360℃ 分馏出的重质油占 37%，平均相对密度为 0.818，高位发热值易达到 81060kJ/kg。

(2) 结果分析

据 GC - MS 分析结果，油分中石蜡类和烯烃类的比例亦和加水率有关。一般在低加水率下(气相气氛)油分中低分子成分居多，从而可以通过变化加水率使反应气氛由气相向液相连续变化，以控制油分的黏度及石蜡类和烯烃类的比例。

当加水率 40%、反应时间 3h 不变条件下，通过温度变化产出的油化经 GC - MS 分析，当在 440℃ 和 415℃ 时主要生成苯、甲苯等芳香族碳氢化合物，但仍未有结焦现象。从而可通过控制反应温度控制油品成分。

由表 4 - 23 和表 4 - 24 可以看出，在反应温度 500℃、反应压力 25MPa 条件下，数分钟内即可将聚乙烯分解转换为油分，并随着反应时间的增加，煤气和汽油馏分增加，而重油等馏分则相应减少。

另在反应时间 2min、反应压力 25MPa 条件下，增加反应时间亦和上述反应温度上升的效果一样，呈现重油馏分减少和轻质馏分上升的倾向。

在反应温度 490℃、反应时间 2min 条件下，油化率高达 89%，远高于一般油化工艺的 70%，十分有利于提高效益。尽管馏分从汽油到重油均有，但未发现残渣和结焦现象。

综合分析反应温度、反应时间变化的影响，可以看出在聚乙烯的分解中两者是十分敏感的因素，反应温度的升高和反应后的冷却所需时间均严重影响油化率。为了评价反应管的温度等，采用如下式的过反应度指标进行评价。

$$R_S = \sum_{i=1}^{n} \tau_i K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \qquad (4-4)$$

式中 n——反应管的分区数；

τ_i——反应管 i 号分区的停留时间，s；

K_0——频率因子，s^{-1}；

E——活化能，cal/mol；

R——气体常数 cal/(K·mol)；

T_i——i 分区的平均温度，K。

按上式算出的过反应度和油化率呈直线关系，即表明当反应温度、反应时间虽有变化，但如过反应度相同时便可得到相当的油化率。

4.4.3 超临界流体在塑料解聚中的应用前景

超临界介质中的解聚反应，利用超临界流体优异的溶解能力和传质性能，分解或降解垃圾中的高分子废物，得到气体、液体和固体产物。气体和液体可用作燃料或化工原料，黏稠糊状产物可用作防水涂料和胶黏剂，剩下的残渣部分可用作铺路或其他建筑材料。该技术具有如下优点：

1) 对不同种类的废弃聚合物可同时进行解聚，省掉了废弃聚合物的分离和分类；

2) 可降低解聚反应温度，避免在高温下解聚而形成黏度较大的熔融态，继而形成不可解聚的固体，也可减少在高温下解聚较易形成的挥发性物质和低相对分子质量物质；

3) 废弃聚合物解聚的转化率大大提高，可达 99%以上，避免残留部分继续污染环境；

4) 过程的选择性大大提高，通过控制反应条件，可把废弃聚合物降解成所需的产品；

5）选择合适的超临界介质，可简化解聚产物的后续分离。

目前，虽然超临界流体技术处理固体废弃物在理论研究与实际应用中均已取得很大进展，但要达到工业化应用仍有许多工作要做。一方面就实际应用来讲，今后需要进一步研究的是超临界解聚废弃物工艺的开发。随着研究工作的不断深入，超临界解聚技术的应用范围会越来越广，怎样开发出能实现工业化应用的工艺过程，主要包括工艺参数的优化、生产规模的放大、过程控制与计算机技术的引入、反应后单体产物的分离、反应器的设计以及材料的选择等，还有许多工作要做。另一方面则是关于理论研究的问题：①超临界流体条件下热力学基础数据的测定，如平衡常数、相互作用参数和状态方程等；②化学反应动力学的测定，如反应机理、动力学方程以及各种影响因素等；③在如何充分了解超临界体系中的真实分子过程，建立可信的、有理论基础的模型方面，也需要进行大量的研究工作。

废塑料的超临界流体分解过程可以在间歇式反应器或流动式反应器中进行，从今后工业化角度考虑，流动式反应器更为实用。图 4-8 给出了典型的流动式反应器的工艺流程。

固体塑料被溶解在有机溶剂中或呈淤浆态，用泵输入到反应器中，水(纯水)经泵加压后预热再进入反应器。由于分解反应后

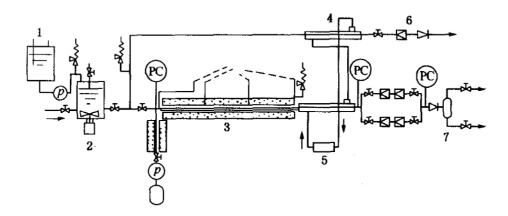


图 4-8　废塑料的超临界水分解工艺流程

1—水槽；2—淤浆泵；3—反应器；4—冷却器；
5—水泵；6—压力控制器；7—分离器

有气态和液态两类产物，所以在反应器后连接着冷凝器和气－液分离器。

4.5 废弃生物的水解转化

废弃生物主要指木质素、纤维素、半纤维素等有机物，是含碳和氢元素的主要资源之一，具有广泛的分布和可再生性。

4.5.1 废弃物转化制氢实验

从废弃生物中制取氢气，可用于氢燃料汽车，所排放的产物为 H_2O，对环境无任何污染，因此从废弃生物物质如木屑、秸杆中制取氢气，既可有效利用资源，又可生产洁净能源，已成为世界各国研究开发能源的重要课题。任辉等[50]采用超临界水对废弃物质转化制氢进行了实验研究。

(1) 实验方法

实验用原料为杨树木屑，木屑中含碳 48.88%。将一定量的木屑、水及 CaO 装入体积约为 132mL 的间歇反应器中，用 10～12MPa 的 N_2 加压试漏后，用高纯 N_2 置换其中的残留空气。以 10K/min 的升温速率升高。根据水量及温度控制反应器内的压力，达到反应温度后，停留一定时间，释放反应产物至常压，收集液体产物，用四氢呋喃清洗管线，然后经旋转蒸发除去四氢呋喃，得到四氢呋喃可溶物，此物为油品。

用气相色谱仪分析气体中的烃类组分，残留在反应器内的固体用稀盐酸处理，得到被吸收的 CO_2 以及残渣。产物产率和碳的气体转化率由下列公式计算：

1) $气体产率=\dfrac{生成的气体质量}{木屑质量}$

2) $油产率=\dfrac{生在的油品质量}{木屑质量}$

3) $残渣产率=\dfrac{生成的残渣质量-木屑中灰的质量}{木屑质量}$

4) $碳的气体转化率=\dfrac{气体中的碳}{原料中的碳}\times 100\%$

(2) 结果分析

1) Ca/C 摩尔比的影响　反应温度 873K、压力 25MPa、停留时间 5min 时，Ca/C 摩尔比对产物产率及碳的气体转化率的影响为：随着 Ca/C 摩尔比的增大，残渣产率降低，气体产率和碳气体转化率提高。CaO 对木屑转化的影响在 Ca/C 摩尔比较低时较为显著，当 Ca/C 摩尔比大于 0.3 后，产物收率以及碳气体转化率的变化趋于平缓。反应温度 873K、压力 25MPa、停留时间 5min 时，Ca/C 摩尔比对气相组成和气体产率的影响为：Ca/C 摩尔比为零(未加 CaO)时，木屑在超临界中反应的气相产物以 CO_2 为主，H_2 的摩尔分率为 17%。随着 Ca/C 摩尔比的增大，CO_2 的产率和摩尔分率明显下降，当 Ca/C 摩尔比增加至 0.48 时，CO_2 几乎被完全固定，同时 CO 逐渐降至微量，H_2 的摩尔分率提高到 40%，H_2、CH_4 和低碳烃类的产率也增大了近一倍。这是由于 CaO 的加入促进了生物质大分子裂解，生成更多小分子所致。

2) 反应温度的影响　选定 Ca/C 摩尔比为 0.48，考察温度在 773～923K 范围内，停留时间 5min，木屑在超临界水中反应时气体组成、产物产率和碳气体转化率的变化趋势为：随反应温度的提高，甲烷和低碳烃的产率逐渐提高。气体产率和碳气体转化率随反应温度的提高而提高，残渣率下降。结果表明，反应温度是影响废弃生物转化的最大因素。

3) 停留时间的影响　在 Ca/C 摩尔比为 0.48、反应温度 873K、压力 23.5～24.5MPa 的条件下，停留时间对反应的影响为：随停留时间的延长，CH_4、C_2～C_4 的产率逐渐增大，H_2 的产率变化不大。气体有所增加，油的产率降低，残渣的产率并无明显变化。结果表明，随反应时间的延长，液体产物进一步裂解为小分子烃类气体。因此从制氢角度出发，超临界水中生物制氢的停留时间不宜过长。

4) 压力的影响　在上述条件下，通过改变加水量，考察压力对木屑转化的影响为：压力从 15.5MPa 提高到 34.3MPa，甲烷的产率从 5.53mmol/g 提高到 7.0mmol/g。残渣的产率随压力增大

而下降，气体和油产率略有增大。总体来说实验中压力的影响效应不大。

4.5.2 纤维素水解转化制备葡萄糖

纤维素物质作为潜在的物质资源宝库是人类未来的能量、食物和化学原料的重要来源。自 20 世纪 70 年代起，随着石油资源的紧张，有关如何充分利用可再生纤维素资源的研究引起了国内外的重视并取得了一定成果[51]。纤维素被认为是非常有应用潜力的可再生资源，等待人们去开发利用。以此为原料，可以生产能源、化学品、食品和药物等。但要实现这一过程，关键是纤维素如何水解转化制备葡萄糖。

纤维素是以 β-1，4 苷键结合的多糖聚合物，经酸法或酶法可转化为葡萄糖及一系列产物[52~55]。酸法水解是较成熟的方法，通常纤维素水解是在高温下用酸水解，但这种方法有许多问题，主要是反应速率慢、腐蚀性强，设备需耐腐蚀，产生大量需要处理的酸性废水，对环境有所污染，同时在酸性条件下，葡萄糖还会二次分解，对其后产物产生影响，而且纤维素的转化率比较低。酶法水解由于设备简单、反应条件温和、原料转化率高以及不污染环境等优点而成为研究的热点。但是纤维素的酶法水解至今仍处于实验室研究阶段，主要原因是纤维素酶的活力不高，重复利用率低而导致处理和使用成本过高。因此，快速、低成本和无污染的纤维素水解方法的研究仍是国内外学者研究的热点。

超临界水中纤维素的非催化转化过程是一个可以避免这些问题的新方法。1992 年 Mok 和 Antal[56]在 190 ~ 225℃的热水中进行了纤维素水解的研究，发现在较低压力和催化剂硫酸浓度的情况下，葡萄糖的产率可达 71%。但他们在进行没有催化剂情况下的纤维素水解(215 ~ 295℃)时，却发现即使在最优条件下仍然只能达到 50%的转化率。1994 年 Bobleter[57]也发现酸或碱催化下纤维素在热水(100 ~ 120)中反应的转化率得到大大提高。在此之前已有一些研究者[58~60]发现了酯类物质在近临界和超临界水中可以在没有催化剂的情况下进行快速水解反应，从而引发了纤维素

在超临界水中的水解反应的研究。

(1) 纤维素超临界水解反应

超临界流体具有的特殊性质使其在许多方面都有广泛的应用前景，而在超临界条件下进行化学反应的应用也在增长。在超临界流体中，分子的扩散系数介于气、液之间，具有独特的溶解性，使反应变为均相，进而加速超临界条件下的化学反应。另一个使超临界流体成为极具吸引力的化学反应媒介的性质是密度的可变性，压力的依赖性可以使反应和分离步骤合二为一。

以水为溶剂的超临界流体反应技术是近年来发展起来的环境友好、可持续发展的高新技术。在水的超临界或亚临界条件下，水本身高度离子化，可作为一种酸催化剂，对纤维素的转化起催化作用。在临界点附近水的物理性质和化学性质都可由压力来控制，从而可控制反应产物的分布[52]。超临界水解技术是使纤维素在水的超临界状态中快速水解的新方法，其显著特点是反应不需要任何催化剂，反应时间较短，反应选择性好，而且对环境没有污染[61]。

(2) 纤维素超临界水解反应设备

纤维素超临界水解反应设备一般分为两种：半间歇式和连续式反应器。半间歇式反应装置首先在密闭容器中进行反应，然后骤然降温来终止反应，对产物进行分析。为了对该反应进行进一步动力学研究，需要用连续式的反应装置。但是由于纤维素不溶于水形成浆状原料，使得普通高效液相色谱(HPLC)泵无法正常运送原料，因此连续式反应设备需采用高压浆液泵，达到连续运送纤维素的目的，整个反应装置如图 4－9 所示。纤维素浆料在通过加热器时被瞬间加热至反应温度，反应被引发。在反应器的出口处，有冷却水流过使反应迅速终止。

(3) 纤维素超临界水解结果

1) 纤维素超临界水解反应产物和途径

多个研究者通过 HPLC 对产物进行分析，得到了类似的结论，主要产物是赤藓糖、二羟基丙酮、果糖、葡萄糖、甘油醛、

丙酮醛以及低聚糖等。通过对纤维素和产物标准试样的研究，纤维素超临界水解反应的反应途径已较为清楚。

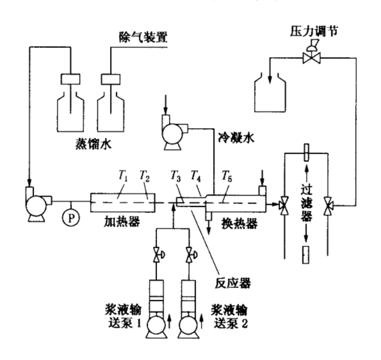


图 4－9　超临界水反应装置图

纤维素首先被分解成低聚糖和葡萄糖，葡萄糖通过异构化变为果糖。葡萄糖和果糖均可被分解为赤藓糖和乙醇醛或是二羟基丙酮和甘油醛。甘油醛能转化为二羟基丙酮，而这两种化合物均可脱水成为丙酮醛。丙酮醛、赤藓糖和乙醇醛若进一步分解，则会生成更小的分子，主要是 1～3 个碳的酸、醛和醇。至于 5－羟甲基糠醛的形成仍不是非常清楚，但可以肯定是由葡萄糖直接转化，而且其产率随着反应时间的延长而增加。

通过对近临界和超临界时的纤维素水解产物的比较，又可以发现一些规律：提高温度可提高葡萄糖的产率。研究表明，在超临界水中，纤维素的转化包含 3 个反应，即纤维素的水解、热解和水解产生的葡萄糖的分离。纤维素的转化率和葡萄糖的产率则决定于这 3 个反应的速率。在水的临界温度以下（T = 473～650K，p = 25MPa）纤维素迅速转化，在没有酸催化剂的情况下，

总反应速率比通常酸催化过程高 10~100 倍，温度为 673K 时，在不到 15s 的时间内纤维素就几乎 100%转化。在超临界温度以上进行的纤维素水解反应只需 0.05s 就可完成，主要产物是水解产物，包括葡萄糖、果糖和低聚糖。

2）纤维素超临界水解的动力学研究

纤维素超临界水解反应得到了较好的实验结果，人们对其反应动力学以进行了进一步的研究，初步得到了在超临界条件下纤维素水解结果较好的原因。

① 纤维素与葡萄糖分解速率的比较　通过对葡萄糖水解反应的研究发现：在低于超临界温度时，葡萄糖的转化速率比纤维素的水解速率高，因此即使水解产物形成也会被迅速分解为其他产物，从而达不到水解产物的高产率。而在超临界温度以上进行的反应则不同，此时水解速率在临界点附近迅速跳高至几个数量级，从而大大超过了葡萄糖的分解速率，这也正是能在超临界水中得到高水解产率的原因。

② 纤维素和可溶性低聚糖反应动力学的比较　研究者选择了纤维素二聚糖这种可溶于水的标准物质对低聚糖的超临界水解反应的动力学进行了研究。实验结果表明这是一个一级反应，反应速率在 290~400℃之间基本上直线下降，在临界点附近只有微小的偏离。

纤维素水解反应应当是发生在纤维素的晶体表面，而不能直接与低聚糖的均相反应比较。但是在纤维素晶体表面发生的每个纤维素分子糖苷键的水解反应与低聚糖水解基本的化学反应应当是一致的，因此前面的研究结果表明纤维素超临界水解反应的临界点突变不是由于水解反应本身在临界点的变化造成的。造成纤维素超临界水解反应的临界点突变的原因正在进一步的研究中，目前比较普遍的观点是超临界水增加了对纤维素的溶解性，使该反应成为了均相反应，从而大大提高了反应速率。

(4) 纤维素超临界水解技术的展望

由廉价的可再生生物资源纤维素经过水解可生产低聚糖、葡

萄糖，然后可进一步生产酒精、单细胞蛋白、有机酸等工业产品。此外，由于石油能源的日趋紧张和给人类带来的较多污染，用乙醇代替汽油也将成为发展趋势，而纤维素水解后的主要产物葡萄糖经过发酵工艺可得到乙醇，因此纤维素超临界水解反应的研究在国外仍然较为广泛，至今是一个有待解决的课题。

我国秸杆等纤维素物质的利用率很低，绝大部分地区都是采取焚烧的办法处理，随之排放出大量的有害气体，不仅污染了大气，影响气候和生态系统，而且也是对可再生资源的浪费。因此对纤维素超临界水解技术的研究是关系到开发新资源、解决能源危机、保护环境的一项重要内容，而提高纤维素水解的速率、产率和选择性是这项研究的核心。目前我国在这项技术上的研究还较少，而进行以下几方面的研究工作是很有意义的：

1）对超临界条件下水的溶剂化性质对超临界水作为酸催化剂的反应模型进行研究；

2）模拟纤维素的降解产物，分别研究葡萄糖等可溶于水的低聚糖在超临界水中的降解机理，研究均相体系的降解动力学模型，研究控制葡萄糖等低聚糖在超临界水中的进一步降解规律；

3）考察反应温度、反应压力和反应时间对纤维素降解产物组成的影响，研究纤维素在超临界水中的降解机理和动力学模型；

4）结合我国资源系统研究农作物秸杆和城市生活垃圾纤维素在超临界水中的降解规律，为农业废弃物和城市生活垃圾的综合利用提出科学理论和实验数据。

4.6 超临界流体色谱技术在环境污染物分析中的应用

工业排放废水中的有机化合物是对环境造成污染的根源，对工业废水进行治理必须清楚水中所含化合物的性质，为此，采用高效测试手段对废水进行分析尤为重要。超临界流体色谱的分析

速率比液相色谱快。因此溶质在超临界流体中的扩散系数比在液体中快，故可选用比液相色谱快的流动相线速，且由于色谱峰较窄，有利于检测。气相色谱分析仪使用的柱温较高，柱老化严重，且分离较差。超临界流体色谱仪联接通用型的氢火焰离子化检测器(SFC－F10)被证明较适合于环境污染物的分析。

4.6.1 多环芳烃(PAH)的分析测试

多环芳烃是一类中等极性的异构体混合物，性质极其相似，是色谱分析中最难分离的一类物质。超临界流体色谱选用极性或特殊选择性的液晶固定液。在较低的柱温下，就可使其得到有效的分离。S. Rokushika[62]采用 SB－液晶石英弹性毛细管柱，CO_2 为流动相，在 96℃柱温、90kPa 压力下，在 28min 内使得 10 种三环多环芳烃化合物全部得到分离；R. E. Jentoft 等使用 3.5m × 2.1mm Permaphase ETH（硅胶）柱，ω2 流动相，在 39℃ 柱温、217.6～261.3kPa 压力下，在 40min 内使 8 种四环多环芳烃化合物得到分离；使用 SB－液晶石英弹性毛细管柱，CO_2 流动相，分别在 90min 和 80min 内使 11 种五环多环芳烃，6 种含氮多环芳烃和 9 种含硫多环芳烃类化合物全部达到基线分离。

4.6.2 多氯联苯(PCBs)的分析测试

多氯联苯(PCBs)是已知的最毒的几类环境污染物之一。目前，PCBs 的测定主要是 GC 法。对于测试 PCBs 组分十分复杂的环境样品来说，GC 法分析时间较长，柱温较高，分辨能力较差。K. Cammmann 等[63]以 CO_2 和 N_2O 为混合流动相，以氰丙基柱测试了沉泥中的 PCBs 和 PAH，测试结果能够满足定性、定量的要求。

4.6.3 有机染料和颜料的分析测试

目前，世界上各种染料的生产量逐年倍增。染料属于在环境中降解很慢的一种物质，至今已发现许多类型的染料都有一定的毒性和致癌、致突变性。天然水的颜色主要来源于植物的残骸，以及腐殖质和泥沙、矿物质等污染物，但由于各种有色物质与染料废水质排入，使其颜色变得较为复杂，成分也难测定。因为，

只测定环境样品的色度是很不够的，还应对其成分进行分析。目前用超临界流体色谱法测试染料化合物的工作还很少。Jackson[64]以 $n-C_5$ 为流动相，交联 SE－54 石英弹性毛细管柱对几种染料进行分析，效果很好。

4.6.4 表面活性剂的分析测试

表面活性剂自问世以来，已经发展到几乎在各个领域无所不在的程度。表面活性剂的大量应用，带来了水质的严重污染。难以生物降解的表面活性剂给污水处理也带来了难题，所以表面活性剂在环境中的行为已成为环境化学研究的重要课题之一。

目前，对环境样品中的表面活性剂常规测试往往采用染料试剂显色后，再进行分光或比色测定。此类方法虽然操作简单，但灵敏度不高，准确度较差，且缺乏分类，得到的是一类表面活性剂的总量。然而，表面活性剂在环境降解的过程中，视其结构上的差异，降解程度有很大的不同。因此，只测定一个总量，而不知道各个组分的结构和含量，对于研究表面活性剂在环境中的危害是远远不够的。现在，液相色谱对于离子型表面活性剂的测试具有很大的优势，但对于缺乏紫外线吸收的非离子型表面活性剂，HPLC 法就显得束手无策。另外，分析速度慢，检测灵敏度不高，也是 HPLC 法在分析表面活性剂上的薄弱环节。由于大部分表面活性剂的相对分子质量在 200～1000 之间，属于难挥发或不挥发的物质，因此不能直接进行 GC 分析，必须对样品进行预处理，使其变成挥发性或易挥发的物质，然后才能用 GC 分析。这种做法势必增加了工作量，且使测定误差变大。而且，GC 法一般要在 100℃以上的高温下进行，使得峰的定性更加复杂，且柱老化严重。由此可见，对于表面活性剂的分析需要一种适于分析相对分子质量较大、相对分子质量变化范围较宽且挥发性较差的物质的方法。近年来毛细管超临界流体色谱法在非离子型表面活性剂的研究显示了超临界流体色谱法在这方面具有的优越性。

周良模等[65]用自行改装的超临界流体色谱仪对聚氧乙烯型非离子型表面活性剂进行了分析。这种表面活性剂的平均相对分

子质量为650，如用GC法，即使在国产色谱仪的极限柱温(330℃)下，也不能得到好的色谱分离。如将样品处理为三甲基硅酸衍生物，在GC上也只能分析相对分子质量在300左右的化合物，而用毛细管超临界流体色谱法进行分离，其峰形、基线、峰数目等都令人满意。对于其他聚氧乙烯型非离子型表面活性剂，如斯盘型和吐温型，及多元醇型非离子表面活性剂所进行的超临界流体色谱法研究也很多，效果均很理想。但目前对于阴离子、阳离子和两性型的超临界流体色谱法分析研究仍是个空白，有待分析工作者们进行开发。

4.6.5 农药及除草剂的分析测试

在农业生产中，农药及除草剂发挥着重要作用，但大量的农用化学品进入环境，引起生态环境的破坏，给人类和生物带来的危害也日益显著。农药是一类含有O、S、P、N杂原子的极性物质，有些还含有热不稳定性基因工程。由于超临界流体色谱是在中等温度下操作，故在这类物质分析上，可以充分发挥作用，更由于超临界流体萃取-超临界流体色谱的在线、脱线连接，可直接对环境样品进行测试，更加扩大了超临界流体色谱的测试范围。目前，农药的分析研究，是超临界流体色谱中一个比较活跃的领域，可测试的品种越来越多，测试下限已达pg级。M. L. Lee等[66]对S.P农药进行了分析研究。M. Andersen等[67]用SB-氰丙基-25柱测试了Aldicarb农药代谢物发现，对于组分复杂的环境样品来说，毛细管柱要比填充柱具有较大的优越性。Shah等用填充柱和毛细管柱对尿素进行了对比测试，并对添加改性剂(甲醇)进行了研究。结果表明，在填充柱超临界流体色谱中添加改性剂可改善分离，亦可得到较好的分析结果。

4.6.6 酚类化合物的分析测试

酚类化合物由一系列酚及其衍生物构成。含酚废水进入水体后，严重影响地面水的质量，危害人体和生物的健康。美国环保局(EPA)测试11种酚类化合物的标准方法(EPA604)为毛细管气相色谱法，但此法定量困难，且相当费时。Berger等用填充柱超

临界流体色谱测试了这11种酚类化合物，使用的是二元和三元流动相，着重讨论了用甲醇为改性剂，TFA为添加剂对分析测试的影响。其结果无论从峰形、测试时间，还是从检测限上都能满足常规测试的要求。Chye Deng Ong等[68]以一氯二氟甲烷(R_{22})和CO_2为流动相，亦对EPA604中的11种酚类化合物进行了超临界流体色谱测试，使峰形较前者得到较大改善，检测下限达$(0.01 \sim 3.80) \times 10^{-6}$。用实验证明了用$R_{22}$作为改性剂对酚类的测试非常有效。

4.6.7 卤代烃的分析测试

卤代烃在大气光化学反应中起着很重要的作用，它能通过光解反应，产生卤素自由基，从而参与催化破坏臭氧层的反应，对环境危害深远。目前，超临界流体色谱法被证明用于分析热不稳定的卤代烃(如溴代烷烃)效果较好。

参 考 文 献

1 卢子扬，柴小军，许宝泉，等. 用超临界二氧化碳直接接触法处理水中敌敌畏的研究. 甘肃环境研究与监测，2001，14(2)：74 ~ 75

2 卢子扬，许宝泉，高建力，等. 用超临界流体技术处理水中的难分解有害化合物. 甘肃环境研究与监测，1997，10(2)：24 ~ 28

3 James W. Griffith, Dennis H. Raymond. The First Commercial Supercritical Water Oxidation Processing Plant. Water Mangement，2002，22：453 ~ 459

4 Brady B. O., Chien - Ping Kao, Dooley K. M., et al., Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils. Ins. Eng. Chem. Res., 1987，26：216 ~ 218

5 于恩平. 用超临界流体萃取方法处理多氯联苯污染物. 北京化工大学学报，1994，4：11 ~ 14

6 游静，陈云霞，王国俊. 超临界流体萃取用于水中有机污染物的富集. 分析化学研究简报，1999，27(3)：337 ~ 341

7 林春绵，方建平，袁细宁，等. 超临界水氧化法降解氧化乐果的研究. 中国环境科学，2000，20(4)：305 ~ 306

8 林春绵，潘志彦，周红艺，等. 超临界水氧化法处理高浓度有机发酵废水. 环境污染与防治，2000，22(4)：23 ~ 24

9 李统锦，Brill T B.，某些剧毒有机废料在高温至超临界水中处理实验. 环境科学，

1998，19(4)：43～46
10 游静，王国俊，俞惟乐．超临界流体萃取在环境分析中的应用．色谱，1997，17(1)：31～35
11 向海波，王涛，刘军，等．超临界水氧化法处理含硫废水研究．化工环保，1999，19(2)：75～79
12 丁军委，陈丰秋，吴素芳，等．超临界水氧化法处理含酚废水．环境污染与防治，2000，22(2)：1～4
13 鞠美庭，冯成武，赵朝成．超临界水氧化法处理酚水溶液初步研究．油气田环境保护，1999，9(1)：19～20
14 彭英利，马承愚．超临界流体技术应用手册．北京：化学工业出版社，2005
15 马承愚，姜安玺，彭英利，等．超临界水氧化法处理除草剂生产废水及热能的研究．环境污染与防治，2004，26(5)：372～374
16 赵朝成，赵东风．超临界水氧化技术处理含油污水研究．干旱环境监测，2001，15(1)：25～28
17 姚华，吴素芳，陈丰秋，等．超临界水氧化含芳香族有机物废水的研究．化学反应工程与工艺，2000，16(3)：301～304
18 林春绵，徐明仙，方建平．超临界水氧化法降解葡萄糖的研究．化学反应工程与工艺，2001，17(1)：79～83
19 Muchmore C. B. et al. Presented at the St. Louis section symposium of AIChE, April 1984
20 樊文苓，田戈夫．超临界水条件下煤的脱硫实验研究．矿物学报，1998，18(1)：55～61
21 马承愚，姜安玺，彭英利．超临界流体技术在环境科学中的应用进展．现代化工，2002，22(11)：17～20
22 Chen, Daniel T. (3M Corporate Research); Perman, Craig A.; Riechert, Manfred E.; Hoven, John, Depolymerization of tire and natural rubber using supercritical fluids, J. Hazard. Mater, 1995, 44(1): 53～60
23 Dubois, M. A.; Dozol, J. F.; Massiani, C.; Ambrosio, M.;, Reactivities of Polystyrenic Polymers with Supercritical Water under Nitrogen or Air. Identification and Formation of Degradation Compounds Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35(8): 2743～2747
24 Park S. Gloyna E. F., Statistical study of the liquefaction of used rubber in supercritical water. Fuel. 1997, 76(11): 999～1003
25 Watanabe M., Hirakoso H., Sawamoto S., Adschiri T. A., polyethylene conversion in supercritical water. J. Supercrit. Fluids. 1998, 13(1～3): 247～252
26 潘志彦，王泉源，胡自伟，等．超临界流体技术在废旧塑料解聚中的应用．环境污染治理技术与设备，2003，4(8)：51～54
27 王汉夫，孙辉，郑玉斌，等．PET在超临界甲醇和乙醇中的降解．吉林大学自然

科学学报，2000，38(4)：79~82

28 曹维良，张敬畅，李勇. 超临界流体技术在 PET 解聚中的应用. 北京化工大学学报，1999，26(4)：73~74

29 Tadafumi A., Osamu S., Latuhili M., et al., Recovery of terephthalic acid by decomposition of PET in supercritical water. Kagaku Kogaku Ronbushu, 1997, 23: 505~511

30 Chen J. Y., Ou C. F., Hu Y. C., et al., Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) resin under pressure. Appl. Polym. Sci., 1991, 42: 1501~1507

31 陈克宇，汪贺娟. 在超临界水中聚苯乙烯泡沫的降解. 环境科学与技术，1998，21(3)：19~21

32 Downey K. W. Snow, R. H., Halebeck, D. A., Roberts, A. J.., Corrosion and chemical agent destruction, Research on supercritical water oxidation of hazardous military wastes. ACS Symposium Series 608. American Chemical Society. Washington, D. C., 1995, 313~326

33 徐鸣，陈克宇，肖森，等. 在超临界水中添加剂对 PS 泡沫分解的影响. 四川化工与腐蚀控制，1999，2(1)：2~5

34 W. Douglas Lilac, Sunggyu Lee, Kinetics and mechanisms of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation. Advances in Environmental Research, 2001, 6(1): 9~16

35 Vishal Karmore, Giridhar Madras, Continuous distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical benzene. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39: 4020~4023

36 Madras Giridhar, Smith J. M., McCoy Benjamin J., Thermal degradation kinetics of polystyrene in solution. Polymer Dagradation and Stability, 1997, 58(10~11): 131~138

37 Chiantore O., Camino G., Costa L., et al., 'Weak Links' in polystyrene. Polymer Degradation and Stability, 1981, 3(5): 209~219

38 潘志彦，胡自伟，林春绵，等. 聚苯乙烯在超临界二甲苯中的解聚. 高校化学工程学报，2002，16(2)：227~231

39 Yirong Liu, Jialin Qian, Jianqiu Wang, Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. Fuel Processing Technology, 2000, 63(3): 45~55

40 Zheng Fang, Janusz A. Kozinski, A Comparative study of polystyrene decomposition in supercritical water and air environments using diamond anvil cell. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 3565~3577

41 Dhawan J. C., Bencsath A. F., Legendre R. C., Depolymerization reaction of cis-polyisprene and scrap rubber in supercritical toluene. Supercritical Fluids Engineering Science, ACS Symp. Ser., 1993, 514: 380~394

42 Lee S. B., Hong I. K., Depolymerization behavior for cis-polyisoprene rubber in super-

critical tetrahydrofuran. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1998, 4(1): 26 ~ 30
43 Lee Sunggyu, Azzam Fouad O., Kocher Brians S., Oxidative decoupling of scrap for fuel or feedstocks without environmental pollution. US5516952, 14, May, 1996
44 田中嘉之. 化学工学会年会研究发表讲演要旨集. 1995, 5: 398
45 廖传华, 黄振仁. 超临界 CO_2 流体萃取技术——工艺开发及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004
46 Shibata Mitsuhiro, Masuda Taji, Yosomiya Ryutoku, et al., Depolymerization of poly (butylenes terephthalate) using high - temperature and high - pressure methanol. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(14): 3228 ~ 3233
47 新井等. 文部省重点领域研究[超临界流体の溶媒特性の解明とその工学的利用], 平成4年度成果报告书, 1993, 193
48 Dubois M. A., Reactivities of Polysryrenic polymers with supercritical water under nitrogen of air. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 2743 ~ 2747
49 佐古猛. 超临界流体を用いた环境クリーニら化技术. 化学工学, 1997, 61(2): 140 ~ 143
50 任辉, 张荣, 王锦凤, 等. 废弃生物质在超临界水中转化制氢过程的研究. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 595 ~ 599
51 陈开, 李凡修, 梅平. 超临界流体技术在环境保护中的应用. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(2): 59 ~ 62
52 夏黎明. 可再生纤维素资源酶法降解的研究进展. 林产化工通讯, 1993, 33(1): 23
53 Malcster I. A., Green M., Shelaf G., Kinetics of Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose Origination From Municipal Waster. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31: 1998
54 Mandels M., Houtx L., Nystrom J., Enzymatic Hydrolysis of Waste Cellulose. Biotech. Bioeng., 1974, 16(2): 1471
55 袁晓燕, 盛京, 张瑛. 纤维素废弃物的生物转化. 功能高分子学报, 1996, 9(4): 623
56 Antal Jr M. J., Mok W. S. L., Four - carbon Model Compounds for the Reactions of Sugars in Water at High Temperature. Carbonhydr. Res., 1990, 199: 111
57 Bobleter O., Hydrothemal degradaton of of polymers derived from plants. Progr. Polym. Sci.,, 1994, 19: 797
58 Minowa T., Zhen F., Ogi T., Cellulose Decomposition in hot - compressed water with alkali or nickel catalyst. J. Supercritical Fluids, 1998, 13: 253 ~ 259
59 Mok W. S L., Antal Jr M. J., Productive and Parassitic Pathways in Dilute Aci - catalyzed Hydrolysis of Cellulose. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31: 94

60 Klein M. T., Tony L. A., Wu B. C., et al., Hydrolysis in supercritical water: Solvent effects as a prob of the reaction mechanism. J. Superctitical Fluids, 1990, 3: 222
61 金辉，赵亚平，王大璞. 纤维素超临界水解反应技术. 现代化工，2001，21(12)：56~58
62 Rokushika S., Chromatogtaphia1986, 22:
63 Cammann K., J. Chromatogt., 1990, 552
64 Jackson W. P., HRC&TCC, 1986, 9: 175
65 周良模，王清海. 毛细管超临界流体色谱的一些应用. 分析化学，1990，18(12)：1149
66 Lee M. L., Anal Chem., 1986, 54: 740
67 Andersen M., Lee, Scientific, 1991, 29: 54
68 Ong C. P., J. Chromatogr. Sci., 1992, 30: 319

第5章 超临界水氧化设备

5.1 概 述

美国 Modar 公司[1]于 1985 年建成了世界上第一套超临界水氧化(SCWO)装置，可处理有机废水 950L/d，并成功运转了 15 年。20 世纪 90 年代中期，Modar 公司又建成并投产一套 SCWO 工业装置，用于处理含固体物和氯化物的废物。20 世纪 80 年代中期，Modar 公司还为 GNI 集团设计了一套处理能力为 18926L/d 的 SCWO 装置，并在得克萨斯州的 Deer Park 建成投产。同时该公司在 Toronto 建成了五套用于处理纸浆废水废物的 SCWO 装置。美国的三大公司，即 Modec 环境公司(Modell 任总裁)、Modar 公司和 ECO 废物技术公司(EWT)，已经建立了几十套超临界水氧化试验装置和工业装置。1994 年 Modar 环境公司为德国的药商联合公司在德国 Pfinztal(Karslruhe 郊外)建设了一套处理高浓度制药废水的 SCWO 装置，该装置还能处理市政废水污泥和其他用户提供的工艺废物。这种 SCWO 工艺还可用于建设 5 ~ 30t/d 固体废弃物处理装置。日本于 1993 年开始研究超临界水氧化技术。1995 年日本 Organo 公司在户田中心研究实验室建成日本第一套 SCWO 中试示范装置，处理能力为 1t/d 废水。1997 年日本 Organo 公司建成 33t/d 的 SCWO 中试装置，用于处理废水污泥，被称为日本国内第一套采用独自开发技术的 SCWO 中试装置。同时日本东北电力和三菱重工一直开发用超临界水进行废塑料的油化技术，并建成 500kg/d 工业示范装置，油转化率超过 80%，而且产生的汽油和柴油质量较好。1998 年日本新铁集团在千叶县馆山

建成了日处理能力为35t的SCWO装置，用于处理半导体工厂的废物。

国内对SCWO装置的研究始于20世纪90年代中期，有许多大学和研究机构均对SCWO实验装置进行了深入研究，如清华大学、哈尔滨工业大学、浙江大学、中国科学院地球化学研究所、石家庄开发区奇力科技有限公司等。他们分别从SCWO装置的工艺、材料、反应器结构、进气(氧)方式等进行探索，有的建立了间歇式或连续式实验装置，并在近年来开始开发中试和工业化装置，石家庄开发区奇力科技有限公司已于2004年建成了一套小型示范装置，并计划两年内建成一套工业化SCWO装置。

SCWO装置目前所能够处理的废水、废物种类包括如下几种：

1）有机氮废水，包括各种硝基废水等。

2）卤化脂肪和卤代芳香类废水，包括三氯已烷、二氯乙烯、氯代甲苯、二氯联苯、多氯联苯、DDT和二噁英等。

3）苯及苯酚废水，包括农药、化肥、焦化废水等。

4）氰化废水，包括丙烯氰废水、电镀废水、选矿含氰废水等。

5）造纸废水，包括造纸黑液等。

6）印染废水，包括含酚、色素的制革废水等。

7）垃圾渗滤液，包括各种生活和工业垃圾渗滤液等。

8）爆炸品、火箭推进剂、导弹废液、毒气、毒液等。

9）固体废弃物，包括废塑料、废电池、废弃电子物等。

10）重金属，包括各种有色金属、黑色金属、重金属和放射性元素金属等。

超临界水氧化装置可分为高压泵、(氧或空气)压缩机、缓冲器、加热器(换热器)、反应器、固液分离、气液分离等部分。

超临界水氧化反应的氧化剂可以是纯氧气、空气(含21%的氧气)或过氧化氢等。在实际运行过程中发现，使用纯氧气可大大减少反应器的体积，降低设备投资，但氧化剂成本提高；使用

空气作为氧化剂，虽然运行成本降低，但反应器等的体积加大，相应增加设备的投资，并且由于电力需求过大，而不适于工业化应用。使用过氧化氢作氧化剂，虽然反应器等设备体积有所减少，但氧化剂成本有所提高。另外，过氧化氢氧化能力较差，有机物分解效率将会降低。本章所研究的超临界水氧化装置是以氧气作为氧化剂，因氧气易于工业化操作，用电少，整体运转费用低，便于工业化运行，其工艺流程如图 5 - 1 所示。

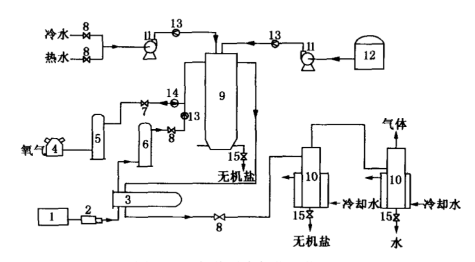


图 5 - 1　超临界水氧化工艺流程

1—污水池；2—高压柱塞泵；3—内浮头式换热器；4—氧气压缩机；
5—氧气缓冲罐；6—液体缓冲罐；7—气体调节阀；8—液体调节阀；
9—超临界水氧化反应器；10—分离器；11—高压柱塞泵；12—燃油储罐；
13—液体单向阀；14—气体单向阀；15—防堵阀门

由图 5 - 1 可见，将废水放置于一污水池中，用高压柱塞泵将废液打入热交换器，废水从换热器内管束中通过，之后进入缓冲罐内，同时启动氧气压缩机，将氧气打入一氧气缓冲罐内。废水与氧气在管道内混合之后进入反应器，在高温高压条件下，使水达到超临界状态，废水中的有机污染物被氧化分解成无害的二氧化碳、水，含氮化合物被分解成氮气等无害气体，硫、氯等元素则生成无机盐，由于气体在超临界水中溶解度极高，因此在反应器中成为均一相，从反应器顶部排出，无机盐等固体颗粒由于

在超临界水中溶解度极低而沉淀于反应器底部，超临界水与气体混合的流体通过热交换器冷却后进入分离器，为使分离更加彻底，往往再串联一级气液分离器。分离器的下半部分安装有水冷套管，使超临界流体进一步降温，水蒸气冷凝。对于超临界水氧化设备的设计，除需考虑反应达到设计要求之外，还需考虑如下三方面问题：

5.1.1 腐蚀问题

超临界水氧化反应接触的对象是各种各样的污水，所含成分复杂，许多在常温条件下能够耐腐蚀的金属在高温高压条件下非常容易受到腐蚀，高浓度的溶解氧、偏低的 pH 值以及某些种类的无机离子均可使腐蚀速度加快。腐蚀会造成设备的不安全隐患，降低设备的使用寿命。在 300℃水溶液中，由于水的介电常数和无机盐的溶解度均较大，主要以电化学腐蚀为主；在 400℃超临界水状态下，水的介电常数和盐的溶解度迅速下降，金属腐蚀以化学腐蚀为主，要解决腐蚀问题，首先须解决反应器内胆材质的耐腐蚀性能。

5.1.2 盐和无机物的沉积

在超临界水氧化过程中，往往在进料中加入碱调节 pH 值，氯等杂原子在超临界水氧化反应过程中生成的无机质以及水溶液中所带的颗粒物，这些在超临界水中几乎不溶，反应过程中会有盐的沉淀。这些盐的黏度很大，完全可能造成管道或设备内的堵塞。除通过反应器构造的优化和适当的操作方式进行部分改善外，在设备设计过程中还必须考虑防堵问题，并适当考虑超临界水氧化前的预处理措施。

5.1.3 热量传递

因为超临界水氧化反应处理前后，水的物理、化学性质变化很大，在超临界水氧化过程中也必须考虑临界点附近的热量传递问题。水在超临界状态下，其运动黏度很低，温度升高时对流增强，因此反应器中主要以对流传热为主，若有良好的传热条件，可促进反应的进行，提高反应的效率。

5.2 超临界水氧化实验装置

超临界水氧化的实验装置可分为间歇式和连续式两种。

5.2.1 间歇式实验装置

间歇式装置是指一次性进水和氧(空)气，进行氧化的实验装置。20 世纪 80 年代在奥斯汀得克萨斯州立大学的 Baleonss 研究中心，建立了一套小型间歇式 SCWO 实验装置，专门研究在亚临界状态下进行工业废水的试验。条件为：压力 27.6MPa，温度 300～600℃。废水在反应器内的停留时间分别为 1.0～10.0min。反应器为 1/4in(内径，1in = 0.0254m)的不锈钢盘管，见图 5－2，配备热电偶和压力转换器，整体装在一个振动器和一个电动机传动齿轮上，将旋管配热砂浴和水骤冷器。首先将反应器放在热砂中连续振动，30s 内可达到稳定状态。在给定时间内反应结束后，从热砂中移走反应器，关闭振动器，在 3～4s 内将温度降到约为 40℃，压力降至 0.7MPa，然后在常压下骤冷至 25℃。从热砂中移走反应器到骤冷结束，大约要在 3～10s 内完成。反应器内废水体积和充氧量随反应时间而定。依据实验方案中的各自情况，计算出总有机物的去除率，从而确定废水或污泥的氧化深度。

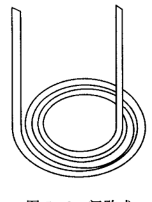


图 5－2 间歇式旋管反应器（用砂浴加热旋管，用水骤冷）

鞠美庭等[2]建立了一套间歇式 SCWO 实验装置，如图 5－3，该装置由手动计量泵、氧气瓶、高压反应釜、冷凝管等组成。反应釜的容积为 0.5L，设计压力为 32MPa，设计温度为 525℃。JB3 型手动高压计量泵的读数精确到 0.01mL。

在装置上的实验操作步骤如下：

1) 反应装置试漏。将阀门 1、2、4、b、c 均关闭，打开阀门

3 和 a，充氧气至反应釜中，若能维持氧气压力半小时不变，则证明釜不漏气，否则检查各部件，直到不漏气为止。在加样容器中装入水，关闭阀门 1、3、4、b、c，打开阀门 2，用手动计量泵升压到 30MPa，观察压力是否改变，若压力改变，则检查各阀门及管线接头处，直至不漏气为止。

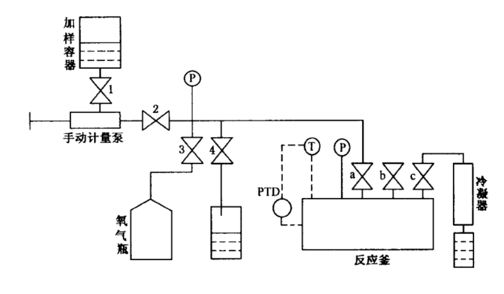


图 5-3　间歇式 SCWO 实验装置示意

2）加入所需的水量，充氧气至 2.0MPa，维持 5min 不变，由阀门 b 放空后再次充氧，调节充入釜中氧气的压力达 2.0MPa，关闭阀门 b、c。开冷凝水，设定温度，开始加热。

3）当达到反应所需的温度和压力时，加快搅拌速率，加大冷凝水流量，在加样容器中装入苯酚溶液，用手动计量泵升压至与釜内压力相等时，打开阀门 a，由手动计量泵上的刻度读取所加入苯酚水溶液的体积，关闭阀门 a。当反应时间达到时，打开 c，用容器接收冷凝液，冷凝液经适当稀释后，采用 4-氨基安替比林直接光度法测定其挥发酚含量。

5.2.2　连续式实验装置

连续式装置是指能够不间断进水和氧(空)气进行反应的实验设备。Schanableh 等[3]设计了一种连续流动反应实验装置，如图 5-4 所示。反应装置的核心是一个由两个同心不锈钢管组成的

高温高压反应器。被处理的废水先被匀浆，然后用一个小高压泵将其从反应器上部输送到高压反应器，进入反应器的废水先被预热，在移动到反应器中部时与加入的氧化剂混合，通过氧化反应，生成的产物从反应器下端的内管入口进入热交换器。反应器内的压力由减压器控制，其值通过压力计和一个数值式压力传感器测定。在反应器的管外安装有电加热器，并在不同位置设有温度监测装置。整个系统的温度、流速、压力的控制和监测都设置在一个很容易操作的面板上，同时有一个聚碳酸酯制造的安全防护层来保护操作者，在反应器的中部、底部和顶部都设有取样口。

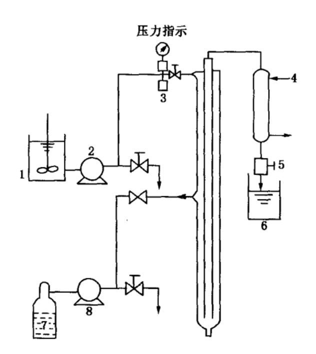


图 5－4　连续流动超临界水氧化反应装置

1—废水罐；2—高压泵；3—压力控制器；4—冷却器；
5—减压阀；6—收集器；7—氧气罐；8—压缩机

林春绵等[4]设计了一套用于处理萘酚废水的 SCWO 连续实验装置，如图 5－5 所示。

实验装置操作如下：将一定浓度的萘酚水溶液置于氧气饱和

槽4，开启阀门5和6，让来自钢瓶1的氧气在不断鼓泡和搅拌下饱和萘酚溶液。氧气的量由饱和槽的饱和压力来控制。关闭阀门6，开启阀门7，饱和了氧气的萘酚水溶液由高压柱塞泵8以一定的流量先后送入预热器11和反应器13。预热器和反应器均由长6m，ϕ8mm×2mm的1Cr18Ni9Ti不锈钢管绕制而成。流量可通过旁通阀9来调节。预热和反应温度由加热电压来控制，并由温度计12显示。反应压力由阀门9和15来调节，并由压力表10来指示。反应流出液经水冷槽14冷却后由锥形瓶16收集、计量并取样分析。

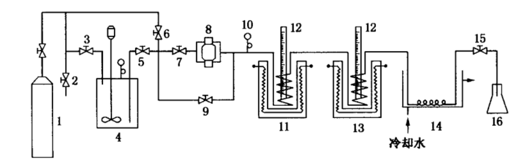


图5-5　超临界水中有机物氧化分解装置

1—氧气钢瓶；2—放空阀；3—气相阀；4—氧气饱和槽；5—液相阀；6—鼓泡阀；7—进料阀；8—高压柱塞泵；9—旁路阀；10—精密压力表；11—预热器；12—水银温度计；13—反应器；14—水冷槽；15—回压阀；16—锥形瓶

鞠美庭等[5]设计了一套用于处理苯酚溶液的SCWO连续式实验装置，如图5-6所示。该装置的处理量为0.5~3L/h，设计压力为35MPa，最高设计温度为650℃。

实验中，用纯氧作氧化剂。纯氧钢瓶中压力在实验过程中维持在10.5~13.5MPa之间，反应温度由混合器中的热电偶测出。系统压力由背压阀设定和控制。

反应条件稳定30min后，取液体样进行分析，并分别测量溶氧水、含酚水和反应出口物流的流量，据此求出反应器出口混合物料的含酚量及反应停留时间等参数。

目前，国内较为完善的SCWO连续性实验装置主要为石家庄

开发区奇力科技有限公司研制的 QL 系统实验装置，包括以空气作氧化剂的连续性装置和以氧气为氧化剂的连续性装置，该装置可同时分离无机盐、水和空气。

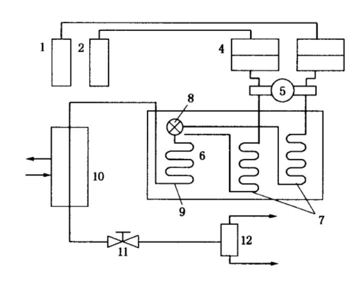


图 5-6　连续式 SCWO 实验装置示意

1—氧气储罐；2—氮气贮罐；3—储水罐；4—废水罐；5—计量泵；6—砂浴；7—预热器；8—混合器；9—盘管反应器；10—冷却器；11—背压阀；12—气液分离器

5.3　超临界水氧化工业装置

5.3.1　超临界水氧化工业装置连续式运转装置

超临界水氧化工业装置连续式运转装置，根据处理废水性质的不同，装置的工艺设计也不同。

美国 EWT 公司于 1994 年在美国得克萨斯 Austin 为 Huntsman 公司建成并投产了一套 SCWO 工业装置，这是世界上第一套有较大处理废物能力的工业化装置，如图 5-7。所处理的废物中含有长链有机物和胶，总有机碳(TOC)超过 50g/L。此装置使用管式反应器，长 200m，操作温度 540～600℃，压力 25～28MPa，进料量为 1100kg/h，反应后排水中 TOC 去除率为 99.988%以上，排出气体中 NO_x 为 0.6×10^{-6}，CO 为 60×10^{-6}，CH_4 为 200 ×

10^{-6}，SO_2 为 0.12×10^{-6}，氨低于 1×10^{-6}，均符合当地直接排放标准。该装置的处理废物的成本仅为原来该公司使用焚烧法处理费用的 1/3。

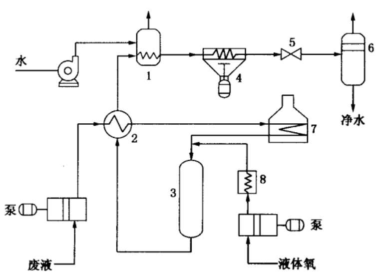


图 5－7　日处理 24t 废水的 SCWO 工业装置

1—废热锅炉；2—热交换器；3—反应器；4—空气冷却器；
5—减压阀；6—气液分离器；7—加热锅炉；8—汽化器

5.3.2　国外成功实例

1985 年在美国建成的世界第一套 SCWO 中试装置是处理能力为 950L/d 含 10%有机物废水的 SCWO 装置[6]，同时也能处理多氯联苯等有毒有机物。试验表明，各种有毒、有害物质的去除率均在 99.99%以上。20 世纪 90 年代中期 Modar 公司也建成并投产了一套用于处理含氯化物固体废物的 SCWO 装置。Modar 公司还为 GNI 集团设计了一套处理能力为 18926L/d 的 SCWO 装置，并在得克萨斯州的 Deer Park 建成投产。同时 Modar 公司向 Abitibi－Price 造纸和纸浆生产厂发送 SCWO 技术许可证，在 Toronto 建成一套 SCWO 装置，用于纸浆和造纸废水废物。这些装置被称为 Modar 工艺。美国海军用 Modar 工艺处理军用危险废物[7]。美国 NASA 在其 Ames 研究中心用 SCWO 工艺处理污泥。Modar 工艺如图 5－8 所示。

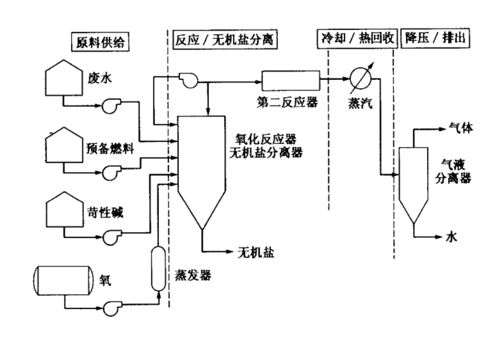


图 5－8　Modar 公司废水处理 SCWO 装置工艺

这套工艺装置的特点是：有机物和含氮化合物分解率高(大于 99.99%)，可分离无机盐类和金属等无机物固体并进行回收，同时将 CO_2、O_2、N_2 和 H_2O 排出，有机物浓度在 5%～10%时，便可维持自燃温度。Modell 教授按如图 5－9 所示的工艺设计了各种工业中试规模和实验室规模的 SCWO 装置。

Modell 工艺的研究结果表明，若反应温度为 550～600℃，反应时间为 5s，COD 去除率即可达 99.99%。延长反应时间可降低反应温度，但将增加反应器体积，增加设备投资，为获得 550～600℃的高反应温度，污水的热值应有 2000kJ/kg，相当于 10%(质量)的水溶液。对于有机物浓度更高的污水，则要在进料中添加补充水。

5.3.3　超临界水氧化技术处理活性污泥

生化法处理污水产生大量的污泥，这些污泥常用焚烧法、密度分离法来处理。使用 SWO 法是替代这些方法的新型高效技术。根据美国三大公司(Modell Development Corp、Eco－Waste Technologies 和 Modar Inc)的工艺，综合出一套处理造纸厂污泥的 SCWO 工业装置，如图 5－10 所示[8]。

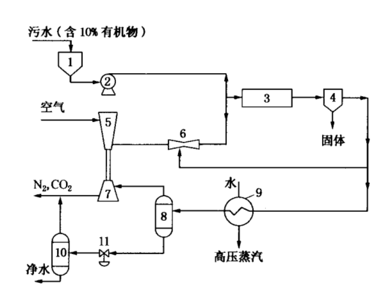


图 5－9　超临界水氧化处理污水流程

1—污水槽；2—污水泵；3—氧化反应器；4—固体分离器；
5—空气压缩机；6—循环用喷射泵；7—膨胀机透平；
8—高压气液分离器；9—蒸汽发生器；10—低压气液分离器；11—减压阀

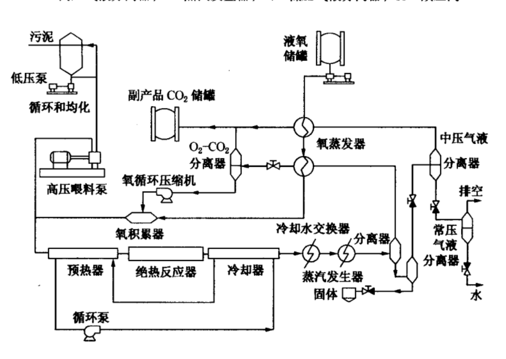


图 5－10　SCWO 法处理制浆造纸厂污泥的 SCWO 工业装置

该装置的工艺流程为：污泥进入混合罐中均化和再循环，压力约为0.7MPa。均化后混合物的部分与加压的氧混合后送入预热器，然后送入反应器和冷却器。用于预热的能量由设在外部的热传递装置中的流体循环获得。该装置提供再生的热交换，从而免除了对辅助燃料的需求。在冷却器中可提取足够的能量，以便为预热液和补偿外部装置的热损失提供能量。污泥中含10%的固形物，在氧化反应后从冷却器出来的流体温度为330℃，压力为25.2MPa，可产生8～10MPa的蒸汽。该蒸汽被分离成气相和液相，如果有固相存在，则将其捕集并随液相带出。液相被送入固液分离器中，分离出的固体被减压和储存，液相被减压，气态的 CO_2 从中压气液分离器的顶部除去，气态的 CO_2 被液化。来自中压气液分离器的水相被减压至大气压，这时有很少的气态 CO_2 和水蒸气被释放出来。这些气体一般是洁净的，可达排放标准。如果含有复杂成分，可将它通过一个活性炭床过滤吸附后排放。

从气液分离器的水相流出物是含有溶解的氧化钠和硫酸钙(一般总溶解固形物低于0.2%)的清洁水(一般 COD < 50mg/L)。该水相流出物能被脱盐(例如通过反渗透膜或具有盐结晶器的闪蒸装置)以回收高纯水循环利用。来自第一段气液固分离器的气相是过量氧和产品 CO_2 的混合物。CO_2 被通过一种液化方法液化，并从过量氧中分离出来；过量氧被压缩至操作压力，与补充的氧混合再循环利用。液体 CO_2 被送入副产品储罐，再送入气体加工站纯化后工业应用。

1994年 Modell 教授任总裁的 Modec 环境公司在德国的 Karslruhe 郊外为药商联合公司设计并建设了一套 SCWO 装置。该装置也能处理市政污泥和其他用户提供的废水废物。Modec 公司的 SCWO 工艺可用于建设5～30t(干基)中小规模废物处理装置，该装置的特点是使用管式反应器，适用于处理污泥之类的浆液状物质。Modec 公司设计的新型反应器能避免固体沉降且能消除腐蚀。将此反应器与预热器、冷却换热器联用，构成组合反应系统，将此系统的流出物在一套对流式套管换热器中冷却到35℃，

然后通入相分离器，并进行气、液、固分离，如图 5 - 11 所示。

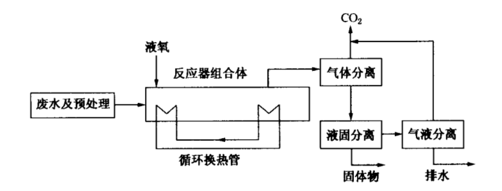


图 5 - 11　Modec 公司的 SCWO 工业装置流程框图

Modec 公司设计的反应器有如下特点：

1）避免了易形成沉积物的滞流区。

2）采用足以使大部分固体保持悬浮状态的高流速。

3）采用在线清洗设备将固体残余物在硬化前从反应器中清除出去。

具体措施有以下几种：避免滞流区的简单方法是保持反应器的直径恒定，即不膨胀、不收缩、无三通。中试装置反应器设计给水量为 1 ~ 2L/min，入口流速为 0.5 ~ 1.0m/s，最高速度为 5 ~ 10m/s。在线清洗设备的水流速为 5 ~ 10m/s，压力为 3×10^5Pa。在线清洗设备可周期性地经反应器入口清洗反应器内部，由此防止结垢、沉积、阻塞。用再生式换热器预热，不需辅助燃料，即利用冷却换热器的热量预热物料。套管式换热器循环水压力为 250×10^5Pa。当处理热值为 800kJ/kg 的废弃物进入反应器时，其自燃能量能维持平衡，不需外部辅助燃料加热，当处理热值为 2000kJ/kg 的废弃物进入反应器时，可提供 310℃及 80×10^5Pa 的蒸汽发电。

5.4　反 应 器

5.4.1　反应器的分类

在超临界水氧化装置的整体设计中，最重要和最关键的设备

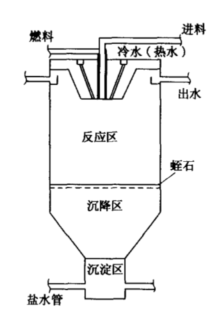


图 5-12 三区式反应器结构

是反应器。反应器结构有多种形式，分别叙述如下。

(1) 三区式反应器

由 Hazelbeck[10] 设计的三区式反应器结构如图 5-12 所示，整个反应器分为反应区、沉降区、沉淀区三个部分。

反应区与沉降区是蛭石(水云母)隔开，上部为绝热反应区。反应物和水、空气从喷嘴垂直注入反应器后，迅速发生高温氧化反应。由于温度高的流体密度低，反应后的流体因此向上流动，同时把热量传给刚进入的废水。而无机盐由于在超临界条件下不溶，导致向下沉淀。在底部漏斗有冷的盐水注入，把沉淀的无机盐带走。在反应器顶部还分别有一根燃料注入管和八根冷/热水注入管。在装置启动时，分别注入空气、燃料(例如燃油、易燃有机物)和热水(400℃左右)，发生放热反应，然后注入被处理的废水，利用提供的热量带动下一步反应继续进行。当需要设备停车时，则由冷/热水注入管注入冷水，降低反应器内温度，从而逐步停止反应。

设计中需要注意的是反应器内部从热氧化反应区到冷溶解区，轴向温度、密度梯度的变化。在反应器壁温与轴向距离的相对关系中，以水的临界温度处为零点，正方向表示温度超过 374℃，负方向表示温度低于 374℃。在大约 200mm 的短距离内，流体从超临界反应态转变到亚临界态。这样，反应器中高度的变化可使被处理对象的氧化以及盐的沉淀、再溶解在同一个容器中完成。

另有文献表明，反应器内中心线处的转换率在同一水平面上是最低的，而在从喷嘴到反应器底的大约 80%垂直距离上就能实现所希望的 99%的有机物去除率。

在实际设计中，除了考虑体系的反应动力学特性以外，还必须注意一些工程方面的因素，如腐蚀、盐的沉淀、热量传递等。

(2) 压力平衡式反应器

压力平衡式反应器是一种将压力容器与反应筒分开，在间隙中将高压空气从下部向上流动，并从上部通入反应筒。这样反应筒的内外壁所受的压力基本一样，因此可减少内胆反应筒的壁厚，节约高价的内胆合金材料，并可定期更换反应筒，见图 5-13。

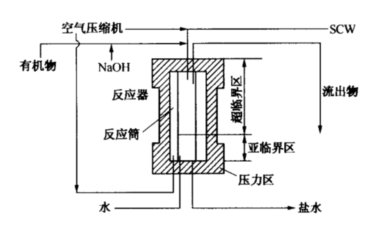


图 5-13　压力平衡和双区 SCWO 反应器

废水与空(氧)气、中和剂(NaOH)从上部进入反应筒，当反应由燃料点燃运转后，超临界水才进入反应筒。反应筒在反应中的温度升至 600℃，反应后的产物从反应器上部排出。同时，无机盐在亚临界区作为固体物析出。将冷水从反应筒下部进入，形成 100℃以下的亚临界温度区，随超临界区中无机盐固体物不断向下落入亚临界区，而溶于流体水中，然后连续排出反应器。该反应器已经在美国建立了 2t/d 处理能力的中试装置。反应器内反应筒内径 250mm，高 1300mm，运转表明，该反应器运转稳定，且能连续分离无机盐类。

(3) 深井反应器

1983 年 6 月在美国的克罗拉多州建成了一套深井 SCWO/WAO 反应装置[11]，如图 5-14 所示。深井反应器长 1520m，以空气作氧化剂，每日处理 5600kg 有机物。由于废水中 COD 浓度

从 1000mg/L 增加到 3600mg/L，后又增加了 3 倍空气进气量。该井可进行亚临界的湿式(WAO)处理，也可以进行超临界水氧化(SCWO)处理。该种反应装置适用于处理大流量的废水，处理量为 0.4～4.0m^3/min。由于是利用地热加热，可节省加热费用，并能处理 COD 值较低的废水。

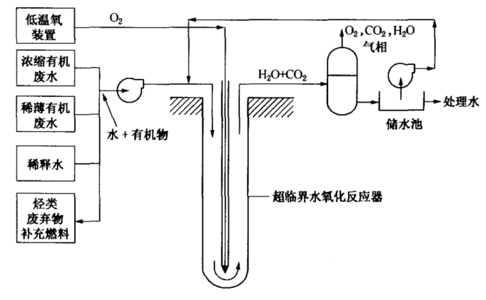


图 5－14　Vertox 超临界水反应器模式

(超临界水氧化反应器深度 3045～3658m，反应器直径 15.8cm，

流量 379～1859L/min，超临界反应区压力 21.8～30.6MPa，

温度 399～510℃，停留时间 0.1～2.0min)

(4) 固气分离式反应器

该反应器为一种固体－气体(SCWO 流体)分离同用的反应器，如图 5－15。由图 5－15 可见，为了连续或半连续除盐，需加设一固体物脱除支管，可附设在固体物沉降塔或旋风分离器的下部。来自反应器的超临界水(含有固体盐类)从入口 2 进入旋风分离器 1，经旋风分离出固体物后，主要流体由出口 3 排出。同时带有固体物的流体向上经出口 4 进入脱除固体物支管 5。此支管的上部温度为超临界温度，一般为 450℃以上，同时夹带水的密度为 0.1g/cm^3，而在支管底部，将温度降至 100℃以上，水的密度约 1g/cm^3。利用水循环、冷却法沿支管长度进行冷却，或

将支管暴露于通风的环境中，或在支管周围缠绕冷却蛇管(注入冷却液)等。通过入口 6 可将加压空气送到夹套 7 内，并通过多孔烧结物 8 涌入支管中，这样支管内空气会有所增加。通过阀门 9 和阀门 10，可间断除掉盐类。通过固体物夹带的或液体中溶解的气体组分的膨胀过程，可加速盐类从支管内排出。然后将阀门 10 关闭和阀门 9 打开，重复此操作。

日本 Organo 公司设计了一种与旋风分离器联用的固体接收器装置，如图 5 - 16 所示。

图 5 - 15　固气分离式反应器

1—旋风分离器；2—含有固体物的处理液入口；3—分离出固体物的流体出口；4—出口；5—支管；6—空气入口；7—夹套；8—多孔烧结物；9，10—阀门；11—支管下部分

由图 5 - 16 可见，在冷却器 2 和压力调节阀 3 之间的处理液管线 1 上装设一台旋风分离器 4，其液入口和液出口分别与处理液管 1 的上流侧和下流侧相连，固体物出口是经第一开闭阀 6 而与固体物接受器 5 相连接。开闭阀 6 为球阀，固体物能顺利通过，且能防止在此阀内堆积。固体物接收器 5 是立式密闭容器，用来收集经旋风分离器分离后的产物，上部装有一排气阀 7，接受器下部装有球阀 8。试验证明，该装置适用于流体中含有微量固体物的固液分离，该种形式可较好地保护调节阀 3 不受损伤。

(5) *多级温差反应器*

为解决反应器和二重管内部结垢及使用大量管壁较厚的材料等问题，日本日立装置建设公司开发了一种使用不同温度、有多个热介质槽控温的 SCWO 反应装置，如图 5 - 17 所示。

该装置由反应器 1 和多个热介质槽 2，及后处理装置 3 所组成。反应器为 U 形管，由进料管 4、弯曲部 5 和回路 6 所组成，

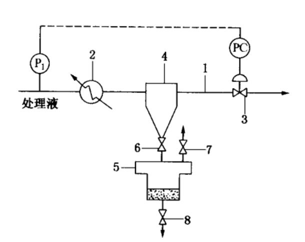


图 5-16　与固体接收器联用的 SCWO 装置
1—处理液管；2—冷却器；3—压力调节阀；4—水力旋分器；
5—固体物接收器；6—第一开闭阀；7—第二开闭阀；8—排出阀

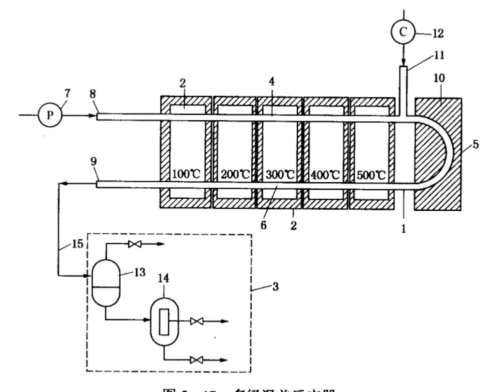


图 5-17　多级温差反应器
1—反应器；2—热介质槽；3—后处理装置；4—进料管；5—弯曲部；
6—回路；7—加压泵；8—进料口；9—出料口；10—绝热部件；
11—进氧口；12—压缩机；13—气液分离器；14—液固分离器；15—管线

形成连续通路。浓缩污泥或污水经加压泵 7 以 25MPa 压力送入进料口 8。浓缩污泥经超临界水氧化所得处理液由出料口 9 排出。多个热介质槽 2 在常压下存留温度不同的热介质，按其温度顺序串联配置成组合介质槽，介质温度从左至右依次分别为 100℃、200℃、300℃、400℃和 500℃。前两个热介质槽最好用难热劣化的矿物油作为热介质，其余三个则用烷融盐作为热介质。超临界水氧化装置开始运转时需用加热设备启动。存留最高温度热介质的热介质槽(最右边一个)可使浓缩污泥中水呈超临界状态，当其温度为 500℃时，弯曲部 5 因氧化放热，而温度达到 600℃。经压缩机 12 并由进氧口 11 供给氧气。后处理装置 3 包括气液分离器 13 和液固分离器 14。处理液和灰分分别经两条管线排出。由此可见，该反应器加热、冷却装置的结构简单，而且热介质槽 2 在常压下运行，所需板材不必壁厚，材料费和热能成本均较低。

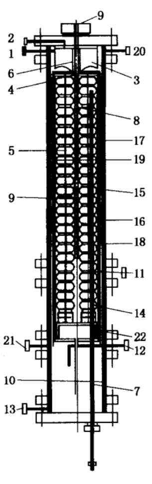


图 5－18　波纹管式反应器

1—污水进口；2—氧气人口；3—内置喷嘴；4—喷孔；5—波纹管；6—测温孔；7—加热管；8—洁净水区域；9—电热偶；10—固、液、气分离区；11—剩余氧出口；12—洁净水出口；13—无机盐排出口；14—亚临界区管程；15—Al_2O_3 陶瓷管状隔热层；16—钛制隔离罩；17—冷却水；18—承压厚壁钢管；19—超临界水反应区；20—冷却水入口；21—冷却水出口；22—管状金属隔层

(6) *波纹管式反应器*

中国科学院地球化学研究所的郭捷等[12]设计了带波纹管的 SCWO 反应器，并获得实用新型专利，该反应器如图 5－18 所示，内置喷嘴结构如图 5－19 所示。

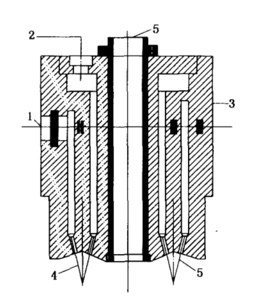


图 5 - 19　内置喷嘴结构

1—污水进口；2—氧气进口；
3—金属框；4—喷嘴孔；5—测温口

由图 5 - 18 可见，经过反应器外部第一级加热至接近临界温度而在临界温度以下的高温高压污水和高压氧分别通过设在超临界反应器上端的污水入口 1 和氧气入口 2 同时进入设置在反应器上端的内置式喷嘴 3，并通过喷嘴内部下端设置的喷孔 4 形成喷射，射流设计有一定的角度，使污水和氧气互相碰撞雾化并通过喷嘴底部形成的喷雾区，正好落入下设波纹管 5 的超临界水反应区 19 中。喷嘴内部设有一测温孔 6，用于插入热电偶以测量反应器内部的温度。此时从反应器下端的加热管 7 的冷凝段将反应器外部的能量传至波纹管 5 外部的洁净水区域 8，此区域的水在加热管 7 的加热下重新成为超临界水，利用超临界水良好的传热性质，将加热管 7 传来的能量和波纹管 5 内的废水、氧气的混合物进行强化换热，使污水和氧气在临界温度以上进行反应。反应产物经亚临界区管程 14，在冷却水 17 的热交换作用下，温度降至临界温度以下，水变为液态，一同进入反应器中的固、液、气分离区 10，在这里通过剩余氧出口 11，将氧气分离出来供循环使用。反应后的高温、高压、高热焓值的水通过洁净水出口 12 流出，而反应后沉降的无机盐从无机盐排出口 13 排出。在反应器外壳和波纹管之间设有一 Al_2O_3 陶瓷管状隔热层 15，在陶瓷管内壁设有一钛制隔离罩 16，并在 Al_2O_3 陶瓷管外壁和外层承层厚壁钢管 18 间，设备有适当间距以流通冷却水 17。和高压污水同样压力的冷却水在污水和高压氧进入反应器的同时也通过冷却水入口 20 进入冷却水 17，通过一管状金属隔层 22 和反应出水进

行一定的热交换，同时反应区热量也有少部分传至冷却水，使其成为一种超临界态，由于超临界水具有较高的定压比热容(临界点附近趋近于无穷大)，是一种极好的热载体和热缓冲介质，可保证承压钢管温度恒定，不超出等级要求，直到外壳承压钢管温度恒定，保证设备的安全作用，随后带走一部分热量，从冷却水出口 21 流出。

(7) 中和容器式反应器

在用 SCWO 法处理过程中，被处理的物料往往含有氯、硫、磷、氮等，在反应过程中副产盐酸、硫酸和硝酸，对反应设备有强烈腐蚀。为解决设备腐蚀，往往用 NaOH 等碱中和，但产生的 NaCl 等无机盐在超临界水中几乎不溶，而且沉积在反应设备和管线内表面，甚至发生堵塞。日本 Organo 公司通过改善碱加入点和损伤条件解决了超临界水氧化过程中反应系统的酸腐蚀和盐沉积问题。

图 5-20 所示为容器型超临界水氧化反应器。可见，反应器处理液经排出管排出，处理液经冷却、减压和气液分离后，其 1/3 经管线而循环回到反应器，在排出管适当位置(TC6、TC7)添加中和剂溶液，这样就能防止酸腐蚀和盐沉积。

(8) 盘管式反应器

盘管式超临界水氧化反应器如图 5-21 所示，中和剂溶液添

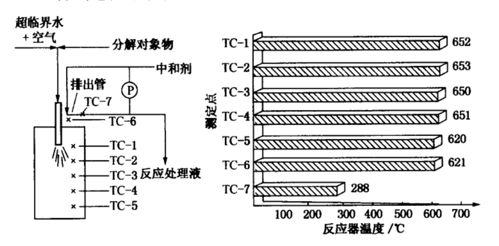


图 5-20　容器型超临界水氧化反应器

加位置在 T4～T5 之间，此处处理液温度为 525℃，添加时中和剂溶液温度为 20℃，由反应器温度分布结果可见，当加入中和剂溶液后，500℃以上的处理液温度迅速降低到 300℃左右。试验结果表明三氯乙烯分解率为 99.999% 以上，且无酸腐蚀和盐沉积。

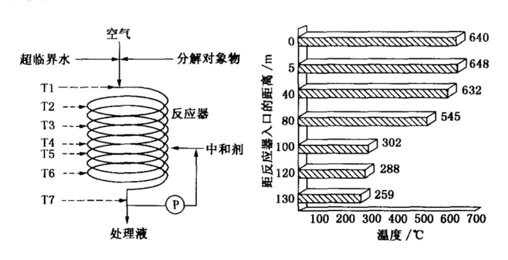


图 5－21　盘管式超临界水氧反应器

5.4.2　反应器的设计

(1) 反应器壁厚的计算

在超临界水氧化反应器的设计过程中，按照《钢制压力容器》(GB 150—1998)[13] 中的计算式对反应器的筒体壁厚厚度进行计算，公式的适用范围为 $p_c \leqslant 0.4[\sigma]^t\phi$。

反应器为内部受压，其圆筒厚度的计算式为

$$\delta = \frac{p_c D_i}{2[\sigma]^t\phi - p_c} \tag{5-1}$$

式中　δ——反应器圆筒计算厚度，mm；

p_c——反应器设计压力，MPa；

D_i——反应器圆筒内直径，mm；

$[\sigma]^t$——设计温度下反应器圆筒的计算许用应力，MPa；

ϕ——焊接系数，焊接系数选用双面焊对接头、100% 无损检测，$\phi = 1.0$。

在计算出了反应器的厚度之后，需对其应力进行核算，其应力核算式为

$$\sigma^t = \frac{p_c(D_i + \delta_c)}{2\delta_e} \quad (5-2)$$

式中 σ^t——设计温度下圆筒的计算应力，MPa；

p_c——反应器设计压力，MPa；

D_i——反应器圆筒内直径，mm；

δ_e——反应器圆筒的有效厚度，mm。

按照 GB 150—1998《钢制压力容器》中的要求，σ^t 小于或等于 $[\sigma]^t\phi$ 才能符合要求。

在计算出反应器的厚度后，还必须考虑加工材质的腐蚀速率，根据实验，不同的废水适合使用不同的材质，在计算厚度的基础上还应考虑腐蚀的厚度，两者相加之和才是反应器的厚度。

(2) 反应器长度的计算

通过小试或中试，可以确定某种废水完全氧化反应所需的反应时间，由 C. H. Oh 和 R.J. Kochan[14]研究的报告所述，超临界水氧化反应器内可以看作是以推流反应方式进行，因此，反应所需的长度为

$$L = Vt \quad (5-3)$$

式中 L——反应器有效长度，m；

V——超临界混合流体流速，m/min；

t——反应时间，min。

$$V = \frac{Q_1 + Q_2}{A} \quad (5-4)$$

式中 Q_1——超临界水的流量，m^3/min；

Q_2——氧化剂的流量，m^3/min；

A——反应器的截面积，m^2。

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (5-5)$$

式中 D——反应器的直径，m。

为了使反应更加彻底，反应器实际长度 L_1 与有效长度 L 的关系式为

$$L/0.8 = L_1 \qquad (5-6)$$

按照 H. E. Harner 等[15]的研究表明，反应器内有 200mm 的过渡区间。

将超临界水氧化器内分为：顶部、主筒体、圆台体、底部四个部分。

5.5 热交换器

5.5.1 热交换器的分类

目前，化工设备中应用最广的是列管式换热器，它的传热面积大，结构简单，制造容易，实用性强，尤其适应超临界水氧化情况下的高温高压流体。在选用或设计热交换器时，应从超临界水氧化技术处理对象、承受的最大压力、流体的最高温度、处理水量等多方面因素进行考虑。

列管换热器的种类很多，按照承受压力及温度差别来分，主要有下面几种。

(1) 固定管板式热交换器

固定管板式热交换器分为有补偿圈和无补偿圈两种，如图 5－22所示。图 5－22(a)为无补偿圈的固定管板式热交换器，管束焊接在管板上，管板分别固定在外壳的两端，并在两端固定有封头顶盖，封头顶盖和壳体上开有流体进、出口接管。沿着管长方向常常固定一系列垂直于管束的挡板。这种热交换器结构简单、紧凑、造价相对低廉，但管外不能机械清洗。同时，管子、管板和外壳的连接都是刚性的，而管内、管外是温度不同的两种流体，当管壁和壳壁温度相差较大时，由于两者的热膨胀不同，两者之间产生了很大幅度的应力差，以致将管子弯曲或使管子与管板连接松动，毁坏整个换热器。为了克服温差应力造成的破坏，必须有温度补偿装置。当管壁与壳壁之间温差大于 50℃时，

为安全和保护设备起见，应有温差补偿装置，图 5－22(b)为具有补偿圈(或称膨胀节)的固定管板式热交换器。依靠膨胀节的弹性变形来减少应力差。但这种装置只能用在壳壁与管壁温差低于60～70℃和壳程流体压强不高的情况，一般壳程压力超过0.6MPa时，由于补偿圈过厚，难以伸缩，失去温度补偿的作用，就应考虑采用其他结构。

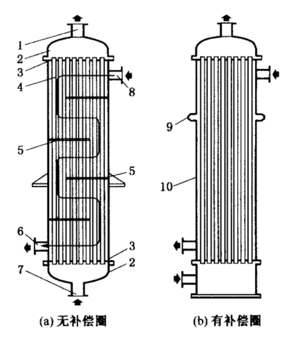


图 5－22　固定管板式热交换器

1——种流体出口；2—封头盖板；3—管板；4—管束；
5—挡板；6—另一种流体出口；7——种流体进口；
8—另一种流体进口；9—补偿圈；10—外壳体

(2) U 形管热交换器

U 形管热交换器结构如图 5－23 所示，管子弯成 U 形，两部分壳体通过法兰连接，管子两头都固定在同一块管板上，当管子受热或受冷时可以自由伸缩。这种结构比较简单，质量较轻。使用一定时间后，清理管内外污垢时，管束可以拉出，对管外进行清洗。

U 形管热交换器适用于高温高压的流体使用，但管外流体必

须是清洁的，适用于通过清洁水或超临界水氧化处理后的水。

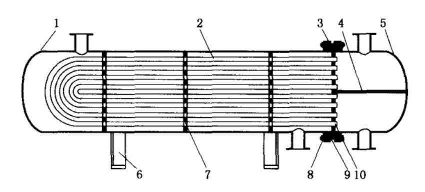


图 5－23　U 形管热交换器结构

1—管程壳体；2—U 形管；3—壳体法兰；4—分隔板；
5—进料封头；6—支撑架；7—支撑板；
8—螺母；9—螺栓；10—管板

(3) 浮头式热交换器

将一块管板与数个管束连接，管板可与外壳焊死，另一端管板不与外壳相连，以便于管子受热或冷却时可以自由伸缩，但在这块管板上连接一个弧形顶盖，称之为“浮头”，所以这种热交换器称为浮头式热交换器。浮头式热交换器分为内浮头和外浮头两种。浮头在壳体内部的称为内浮头热交换器，如图 5－24 所示；浮头在壳体外部的称为外浮头热交换器，如图 5－25。

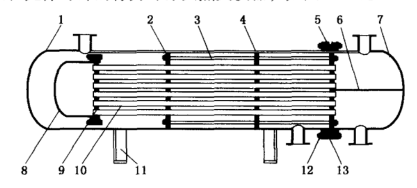


图 5－24　内浮头热交换器

1—封头；2—拉杆螺母；3—位杆；4—支撑板；5—法兰；
6—隔板；7—进料封头；8—浮头盖；9—浮头管板；
10—管束；11—支撑架；12—螺母；13—螺栓

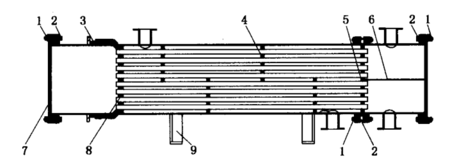


图 5－25　外浮头热交换器

1—螺母；2—螺栓；3—补偿垫塞；4—挡板；5—管板；
6—分隔板；7—外浮头盖板；8—浮头管板；9—支撑架

外浮头与壳体之间是用填料函密封的，所以也称垫塞式浮头。由于填料函易坏，因此，垫塞式热交换器一般适合于压强小于 2.0MPa 以及温度小于 350℃的流体。但壳程内不能用于易燃、易爆、有毒、易挥发的流体。

浮头式热交换器可以将管束从壳体中拉出，而且封头及浮头盖板可以拆卸，便于管内和管外清洗，该换热器具有良好的热补偿性能，适合于高温高压、大温差流体通过。在这两种形式的热交换器中，内浮头式更适应于超临界水氧化操作。该换热器结构较为复杂，造价比固定管板式热交换器高 20%左右。

5.5.2　热交换器的设计

设计和选用热交换器时，应注意以下一些结构参数。

(1) 流体通入空间的确定

针对超临界水氧化操作，在浮头式热交换器中，应首先考虑哪一种流体流经管内管程，哪一种流体流经管外壳程，这关系到设备的使用是否安全、能否正常运行。经过多方面分析，确定被处理的流体走管程，冷却流体走壳程，其具体原因如下：

1) 被处理的流体一般为高浓度有机物的流体，有时无机盐含量也高，在预热时往往由于蒸发，易造成在管壁上结垢，所以流经管内，以便于机械清洗。超临界水氧化处理之后的水则较清洁，可以走壳程，一般不需要清洗。

2）被处理的流体经液体高压泵加压后，压强较大，往往超过 23MPa，从材料力学实验角度分析来看，管径小则承受压强高。

3）被处理的流体往往流量较小，因管内截面积小于管间截面，流速可高些，有利于提高传热系数。

4）超临界水氧化处理之后的水用于加热被处理的流体，同时还可以降温，走壳程有利于向外界降温。

（2）管程结构

管板、管束及浮头是热交换器的主要部件，针对超临界水氧化处理对象，在选择材质时，除要满足工艺条件和机械强度的要求外，还必须考虑管内和管外流体的腐蚀性能，因此针对流体的腐蚀性能，选用不同类型的不锈钢。为适应高温高压的特点，管板和管束的连接常常采用焊、胀接并用。因考虑管束外表面需要进行机械清洗，管束采用正三角形排列。排管时尽量排满，这不仅可以获得最大的传热表面积，还可以减少管束周围流体短路的现象。管板与外壳体、浮头与管束均用螺丝连接，清洗管内及管外时，均可以拆卸。封头与外壳体之间则用螺丝连接以便于检查和清洗管束时拆卸。

（3）壳程结构

为了提高被加热流体及冷却流体的传热系数，应在壳程内安装挡板，同时挡板也起到固定管束的作用。常见的挡板固定方式有两种：

1）纵向挡板　在壳体与管束平行的方向上装置隔板，把壳体隔成几个空间。如：装一块隔板，流体在壳体内折流两次，称为两壳程。由于纵向隔板在安装、检修等都较困难，所以一般较少使用。如有必要，可以将两个或多个热交换器串联使用。

2）横向挡板　在管束垂直方向上安装挡板，即可使液体达到湍流状态，以提高被加热流体及冷却流体的传热系数，应在壳程内安装挡板，同时挡板也起到固定管束的作用。常用的挡板形式有如下几种：

① 圆缺形(也称弓形)　圆缺形挡板是热交换器中最常用的形式，其布置方式有如下两种。

如图 5－26 所示缺口按照水平方向上下交替排列、按垂直方向左右交替排列；如图 5－27 所示缺口按照垂直方向上下交替排列，按水平方向左右交替排列。缺口垂直排列通常用于卧式冷凝器、蒸发器以及含悬浮物固体颗粒的流体通过的热交换器中；缺口水平布置的挡板，适用于气、液流体以及清洁的液体通过，否则沉淀物会沉积在相邻挡板之间，使下面管束热阻增大，降低甚至失去传热作用。

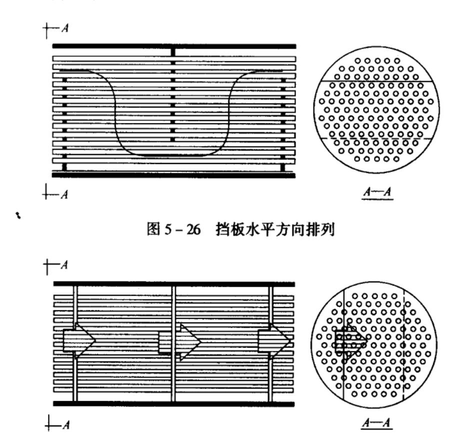


图 5－26　挡板水平方向排列

图 5－27　挡板垂直方向排列

挡板缺口部分的弓形高度(即圆形板切除部分的高度)为壳体内径的 10%～40%，常见是 20% 和 25% 两种。相邻两块挡板的间距可以根据弓形缺口处的有效流通面积和相邻两挡板间的流通

面积相等或相近的尺寸来确定。挡板间距过小，不利于制造和检修，阻力也大；挡板间距过大，由于流体速率较慢，不利于形成湍流，降低传热效率。一般挡板间距 $h=(0.2\sim1.0)D$，D 为内壳体直径，但最小间距不应小于 30～80mm。挡板上穿管的直径 $d_r=(1.02\sim1.05)d_{外}$，d_r 为挡板上穿孔的孔径，$d_{外}$ 为管子的外径。挡板的厚度取 6mm。

② 圆盘形挡板　圆盘形挡板如图 5－28 所示，是由圆盘和圆环交替排列所组成，这种挡板对于单相流体的传热与弓形挡板同样有效，但在应用上受到限制，不如弓形挡板那样广泛。使用圆盘形挡板的流体必须是清洁的，否则沉淀物沉积在环的后面，使管束的热阻增大。

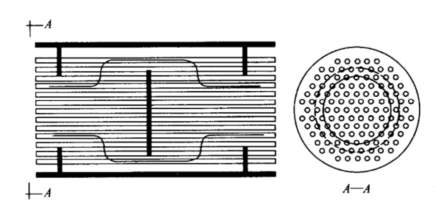


图 5－28　圆盘形挡板结构

由于超临界水氧化法处理的流体压力仍较高，因此在壳体进口处需要装有防冲板或缓冲板，以防止进口流体直接撞击管束，这种撞击会侵蚀管束，并且会使整个热交换器引起振动，影响设备的使用寿命。

(4) 管子与管板的连接

管子与管板的连接有三种方式：焊接、胀接、焊接加胀接。

1) 焊接　通过电流加热使焊条熔化，从而连接管束和管板。用电焊连接的管束能承受高压，气密性好。对流体加热或超临界流体冷却，热交换器中冷热流体必须严格避免泄漏，从超临界水氧化工程应用情况来看，采用焊接是比较妥当的。对于碳钢或不

锈钢，设计温度大于300℃，设计压力大于4MPa时，必须采用焊接。焊接连接，检修时虽然比较麻烦，但只要配备一些专用工具还是可行的。

管子在管板上排列的间距(管子与管子中心的距离)随连接方法不同而定，若用 t 表示管间距，$d_{外}$ 表示管子外径，焊接法时 $t = 1.25d_{外}$。

2) 胀接　利用胀管器的滚碾作用，使伸入管板孔内的管子产生塑性变形，管径扩大，以便与管板紧紧挤压在一起。图5-29(a)所示为常见管子在管板孔内滚碾后的形状，由图可以看出，管板孔的外侧作出30°的锥面，使管子胀成喇形翻边。图5-29(b)所示为管板孔内的外侧表面有0.5~0.8mm深、1.0~1.5mm宽的小槽，以避免管子的滑动。这种结构适合于压力大于0.6MPa的流体，对于小于该压力的流体可不设小槽，以免增加制造费用。膨胀时管端伸出管板3mm。管板硬度应比管子高，使胀接后管子的拆卸、检修较方便。由于胀接调换管子容易，当温度升高时，管子与管板的刚性下降，由于热膨胀应力增大，使接头脱落，所以胀接只能用于温度不高的场合，一般设计压力不超过0.4MPa，温度不超过300℃场合。当超过上述条件时，应考虑焊接加胀接。

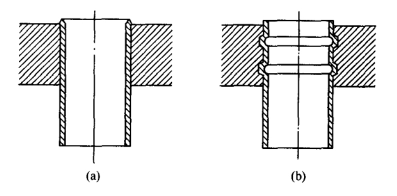


图5-29　胀接固定示意

3) 焊接加胀接　在高温、高压情况下，单是焊接或胀接都难以满足超临界水氧化条件的要求，因此必须采用焊接加胀接的

连接方式，以满足设备的安全性能。

(5) 管子在管板上的排列方式

根据超临界水氧化处理对象的特点，管子在管板(也称花称)上的排列方式有：等边三角形(六边形)、正方形或菱形。

正方形排列如图 5-30(a)所示，管心间连线呈正方形，此法排列管子数量较等边三角形少，流体在管束间流动时，可分布均匀，不留死角，既便于管束间的清洗，也有利于热交换。

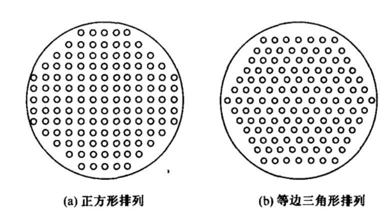


图 5-30 管子排列形式

等边三角形排列如图 5-30(b)所示，管心间连线呈等边三角形，整体排列呈六角形，此法可以排列较多的管子，流体在管束间流动时，可分布均匀，不留死角，有利于管束外污垢的清洗，也有利于热交换，是应用最广的排列方式。

(6) 热交换器的计算

1) 常见热交换器分类

超临界水氧化过程中，常将热交换器内流体按流向大致分为三种类型，如图 5-31 所示。

① 并流　如图 5-31(a)所示，参与热交换的两种流体在传热面的两侧分别以相同的方向流动。

② 逆流　如图 5-31(b)所示，参与热交换的两种流体在传热面的两侧分别以相反的方向流动。

③ 错流　如图 5-31(c)所示，参与热交换的两种流体在传热面的两侧呈直角方向流动。

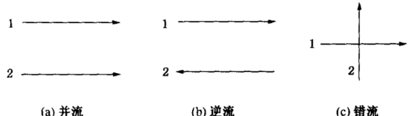


图 5-31　热交换器中流体流向示意

从传热学理论角度分析来看，参与热交换的两种流体若选定进出口温度一定，则逆流流动比并流流动有利于热传导(逆流时的平均温差比并流时的大)。

2) 热交换器结构计算

根据超临界流体高压、含杂质多等特性，采用 U 形管换热器比较适合。超临界反应器排出的流体为超临界水和气体，是清洁流体，而且经过减压，走壳程；被处理的废水需要加压，而且含有大量杂质，需要加压，走管程。管束的直径为大于 ϕ25mm 的特种不锈钢无缝钢管。在壳体中安装有折流板，其作用有二：一是支撑布置管子；另一作用是引导壳程中流动的冷却水反复地改变方向作错流流动，使冷却水接触较多的管束，避免壳程间出现冷却水不能经过的“死角区”，并可使水流在管程间出现较多的涡流，使冷却水呈湍流状态，以提高传热效率。

折流板与管束间采用点焊固定，以解决管束与折流板膨胀率不同造成的影响。由于超临界流体压力极大，管板与管子之间采用焊接与膨胀连接。因考虑到管束外壁面需用机械清洗，管束最好采用正方形排列。排管时在管板上尽量排满，这不仅可以在有效空间内最大限度地布满管束，同时也减少管束内出现短路现象。管束与外壳体之间采用法兰连接，检查和清洗管程时，松形螺栓即可。

在确定了热交换器的结构之后，需要对传热面积进行计算。

① 确定原始数据。根据设计任务收集尽可能多的原始数据，包括给定的数据和查得的数据在内，例如热冷流体的种类、进出口温度、压力、流量等工艺参数；允许压力降、尺寸、重量等设

计限制条件等。

② 确定热、冷流体定性温度(平均温度)，计算或查得热、冷流体的物性参数，如密度、黏度、导热系数、比热等。

液体(过渡流及湍流阶段)的定性温度按下式计算：

$$T_m = 0.4T_i + 0.6T_o \tag{5-7}$$

$$t_m = 0.4t_i + 0.6t_o \tag{5-8}$$

液体(层流阶段)和气体的定性温度按下式计算：

$$T_m = (T_i + T_o)/2 \tag{5-9}$$

$$t_m = (t_i + t_o)/2 \tag{5-10}$$

式中 T_i，T_i——热流体的进、出口温度,℃；

t_i，t_o——冷流体的进、出口温度,℃；

③ 物料和热量衡算。利用热平衡方程式确定换热器的热负荷，计算或校核换热器管程或壳程流体的流量，并确定换热器热效率 η 以估算热量损失(主要指对周围环境的热损失)Q_s。

如果在换热器中传热的冷热流体没有相变化，热负荷可按下式计算：

$$Q = W_h c_h (T_i - T_o)\eta = W_h c_h (T_i - T_o) - Q_S$$
$$= W_c c_c (t_o - t_i) \tag{5-11}$$

如忽略对周围环境的热损失，则热负荷按下式计算：

$$Q = W_h c_h (T_i - T_o) = W_c c_c (t_o - t_i) \tag{5-12}$$

式中 W_h，W_c——热流体和冷流体的质量流量，kg/s；

c_h，c_c——热流体和冷流体的比热容，J/(kg·℃)；

T_i，T_o——热流体的进、出口温度,℃；

t_i，t_o——冷流体的进、出口温度,℃；

如果在换热器中热、冷流体发生相变化，例如蒸发和冷凝，则热负荷按下式计算：

$$Q = W_m r \tag{5-13}$$

式中 r——汽化潜热，J/kg；

W_m——冷凝量或蒸发量，kg/s。

④ 初步确定换热器流程型式，计算换热器的有效平均温差 Δt_M。管壳式换热器主要流程型式有逆流式、并流式、错流式几种。在逆流式换热器中，两种流体以相反方向流动，从热力学角度考虑，这种流动方式优于其他任何一种；在并流式换热器中，两种流体流动方向一致，从热力学角度考虑，换热器的热效率低，这种流动方式最不理想，在进口处存在大温度差，会引起高热应力，但这种流动方式可以产生均匀的壁面温度，在大流量范围内可保证效率不变，并可以提早产生核态沸腾；在错流式换热器中，两种流体流动方向相互垂直，从热力学角度考虑，错流式换热器的热效率介于逆流式和并流式之间。对于多程换热器，逆流和并流同时存在。

在纯逆流和纯并流换热器中，或一侧为等温时，流体温度变化情况如图 5 - 32 所示，(a)为两流体逆流时的温度变化，(b)为两流体并流时的温度变化，(c)和(d)是只有一种流体温度有变化时的情况。其有效平均温差可用对数平均温差 Δt_{log}表示：

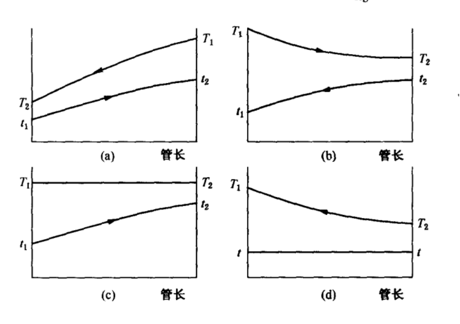


图 5 - 32　换热器中两流体的温度变化

(a)逆流；(b)并流；(c)热流体冷凝，(d)冷流体蒸发

$$\Delta t_{\mathrm{M}} = \Delta t_{\log} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \dfrac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} \tag{5-14}$$

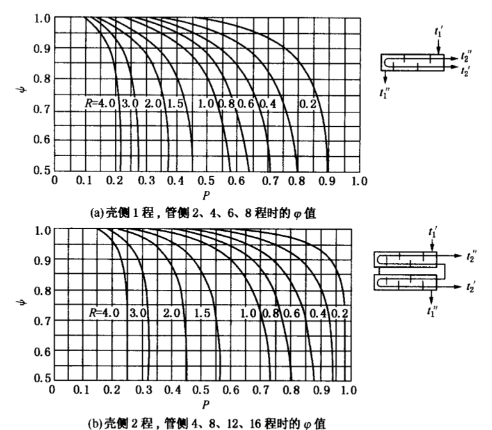
式中　Δt_1——换热器大温差端的流体温差，逆流时 $\Delta t_1 = T_{\mathrm{i}} - t_{\mathrm{o}}$，并流时 $\Delta t_1 = T_{\mathrm{i}} - t_{\mathrm{i}}$；

Δt_2——换热器小温差端的流体温差，逆流时 $\Delta t_2 = T_{\mathrm{o}} - t_{\mathrm{i}}$，并流时 $\Delta t_1 = T_{\mathrm{o}} - t_{\mathrm{o}}$。

对于多程换热器，其有效平均温差以逆流的对数平均温差为基准，乘以温度校正系数 φ。它的数值表示偏离逆流温差的程度。

$$\Delta t_{\mathrm{M}} = \varphi \Delta t_{\log} \tag{5-15}$$

式中　φ——温度校正系数，根据 P 和 R 两个参量由图 5-33 查得。



(a)壳侧 1 程，管侧 2、4、6、8 程时的 φ 值

(b)壳侧 2 程，管侧 4、8、12、16 程时的 φ 值

图 5-33　多程换热器的 φ 值

$$R = \frac{热流体温降}{冷流体温升} = \frac{T_i - T_o}{t_o - t_i}$$

$$P = \frac{冷流体温升}{两流体的最初温差} = \frac{t_o - t_i}{T_i - t_i}$$

当 φ 值小于0.8时，换热器的经济效益是不合理的，此时应当增加管程数或壳程数，或用几台换热器串联，必要时也可调整温度条件。

⑤ 初选总传热系数 K_o 值，并根据传热基本方程式

$$Q = K_o A_o \Delta t_M \tag{5-16}$$

初算传热面积 A_o：

$$A_o = \frac{Q}{K_o \Delta t_M} \tag{5-17}$$

⑥ 管程传热及压降计算。选定允许压降[Δp_t]，假定换热管壁温 t'_w，并根据初选结构计算管内流体给热系数 α_i 和压降 Δp_t。当 α_i 大于初选总传热系数值且压降小于允许压降时，方能进行壳程计算，否则，重选总传热系数 K 值或进行换热器结构调整。

⑦ 壳程传热及压降计算。选定允许压降[Δp_s]，根据初选结构，计算壳程流通截面积、流速、传热系数 α_o 和压降 Δp_s，并核定压降及传热系数的合理性，若不符合要求，则变动壳程结构，调整折流板尺寸、间距乃至壳体直径，直到满意为止。

⑧ 核算总传热系数 K 与传热面积 A。根据管、壳侧流体流速和温度确定污垢热阻(见表 3-7)，进而计算总传热系数 K，当 $K = (1.1 \sim 1.2) K_o$ 时即符合要求。也可以进而计算出传热面积 A，并与 A_o 相比较，当有(10~20)%的过剩传热面积即符合要求。

包括污垢在内的以换热管外表面积为基准的总传热系数 K 和传热面积 A 的计算式为

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{1}{\alpha_o} + r_{do}\right)\frac{1}{\eta} + r_w + \left(\frac{1}{\alpha_i} + r_{di}\right)\left(\frac{A_o}{A_i}\right) \tag{5-18}$$

$$A = \frac{Q}{K\Delta t_M} \tag{5-19}$$

式中　K——总传热系数，$W/m^2 \cdot ℃$；

α_o——壳程流体给热系数，$W/(m^2 \cdot ℃)$；

α_i——管程流体给热系数，$W/(m^2 \cdot ℃)$；

r_{do}——管外污垢热阻，$m^2 \cdot ℃/W$；

r_{di}——管内污垢热阻，$m^2 \cdot ℃/W$；

r_w——用管外表面表示的管壁热阻，如有延伸表面，也包括在内，$m^2 \cdot ℃/W$。对于光管，$r_w = \frac{d}{2\lambda_w} \ln\left(\frac{d}{d-2\delta_w}\right)$，式中 d 为光管外径，λ_w 为换热管材料导热系数，δ_w 为光管壁厚；

$\frac{A_o}{A_i}$——换热管外表面积与内表面积之比；

η——翅化比，采用光管时 $\eta = 1$。

⑨ 核算壁温。根据总传热系数 K 计算所得的换热管壁温 t_w 与假定值 t'_w 相比，基本相符。

换热管壁温计算式为

$$t_w = \frac{1}{2}(t_{wh} + t_{wc}) \tag{5-20}$$

$$t_{wh} = T_m - K\left(\frac{1}{\alpha_h} + r_{dh}\right)\Delta t_M \tag{5-21}$$

$$t_{wc} = t_m + K\left(\frac{1}{\alpha_c} + r_{dc}\right)\Delta t_M \tag{5-22}$$

式中　t_w——换热管壁温，℃；

t_{wh}——热流体侧壁温，℃；

t_{wc}——冷流体侧壁温，℃。

以上一些步骤可视具体情况作适当调整，对设计结果应进行分析。例如若某一热阻占统治地位，如有可能应采取措施减小

之。又如允许压降必须尽可能加以利用，若计算压降与允许压降差别较大，则应尝试改变设计参数或结构尺寸甚至改变结构型式。有时为了节省投资，应该采用几个方案进行比较，可见其设计过程是相当复杂费时的。利用计算机进行辅助设计计算可减少大量劳动。

5.6 分 离 器

5.6.1 分离器中温度及流体密度分布

经过超临界水氧化处理后的流体进入分离器，在分离器中，由于水从超临界状态转变成高温气态，最后转变成液态，因此，流过分离器的流体的一些性质会发生变化。这些是设计过程中必须考虑的问题。分离器结构如图 5－34 所示。

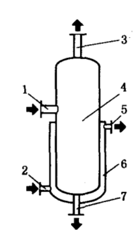


图 5－34 分离器结构
1—入口；2—冷凝水入口；3—气体出口；4—分离罐；5—冷凝水出口；6—冷凝水套；7—液体出口

(1) 温度的分布

在分离器的下部分安装有水冷套管，因此在分离器中，上部分温度相对较高，下部分温度相对较低。

(2) 流体密度的分布

流体的密度受流体状态、温度、压力的影响较大，在分离器下半部分安装有水冷套管，超临界流体在分离器中，由于会有二氧化碳、氮气等气体分离出来，这些密度较轻的流体自然而然地会占据顶部的位置，液体自然会沉入分离器的底部。在分离器内，超临界水变成高温水蒸气及液态水，因此在分离器内部，由上往下，流体密度越来越大，分成气体、蒸汽、液体三部分。

由图 5－34 可见，超临界水氧化反应器排出的混合流体经过降压降温后由入口 1 进入分离器，气体从顶部出口 3 排出，液体

从底部出口 7 排出。为了使尚存的所谓水蒸气完全液化，在分离器下部分包裹有水冷夹套，冷凝水从入口 2 进入，从出口 5 排出，排出的热水可以利用其热能。

流体在分离器中停留时间较短，同时，承受的压力和温度大大降低，因此分离器可以选用普通的不锈钢制造。

5.6.2 旋风分离器

在分离超临界流体中的固－气混合物时常用旋风分离器。旋风分离器可在高温高压下使用，当含固体物的气体在作高速旋转运动时，其中的颗粒所受到的离心力要比其重力大几百至几千倍，所以能高效地将颗粒从气流中分离出来。旋风分离器的结构简单、造价低、维护操作方便，寿命长，又可适应高温、高压、高尘粒的苛刻条件，所以可应用于 SCWO 过程中，但它对于小于 5～10μm 的细颗粒的分离效率不高，一般压降也不能太低。旋风分离器的具体形式很多，工业中应用最为成熟的是各种型号的切流式旋风分离器。

图 5－35 所示为典型的切流式旋风分离器，由切向入口、圆筒或圆锥形的分离空间、排出净化气的升气管等几部分构成。器内的气体流动都是一种双层旋流，如图 5－36 所示，近壁部分为向下旋转，称外旋流；内部为向上旋转，称内旋流；两者的旋向是相同的。

旋流中，切向速度占主导地位，由它带动颗粒绕器轴作高速运动，从而使颗粒在离心力作用下被甩向器壁而被分离出来，所以切向速度越大，分离效率就越高。沿径向上的切向速度分布如图 5－37 所示。内旋流是准强制偶，$v_c = c_1 r^x$；外旋流是准自由偶，$v_t = c_2 / r^y$。式中指数 x、y 均小于 1，与旋风分离器形式及尺寸等有着密切关系，而且在旋风分离器内沿轴向各个截面上也不尽相同。内、外旋流的分界点处有最大的切向速率 v_{tm}，它一般可以是入口流速的 2～5 倍。分界点的半径 r_t 则主要取决于升管下口半径 r_r，与轴向位置的关系不大，一般有 $r_t = (0.5 \sim 0.75) r_r$。

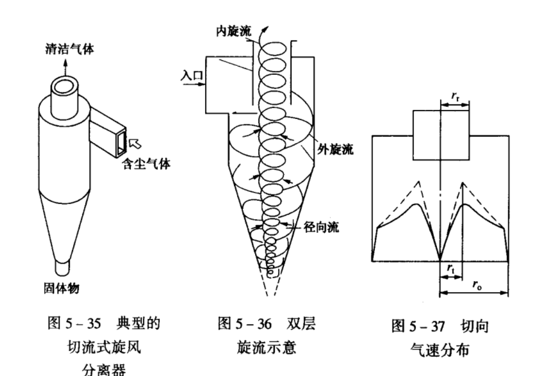


图 5-35 典型的切流式旋风分离器

图 5-36 双层旋流示意

图 5-37 切向气速分布

由于流体出口在中心部位，所以气流呈一面旋转一面向心流动的形态，对颗粒就产生一个向心的曳力，对分离是不利的，径向向心气速可写为

$$v_r = \frac{Q_i}{2\pi rH} \tag{5-23}$$

式中 Q_i——进入旋风分离器的总气量，m^3/s；

r——任意处半径，m；

H——半径 r 处的假想圆柱高(仅升管下端一直向下延伸到锥体壁)，m。

径向方向气流速度大小一般也只有 1m/s 左右，但实际上沿轴向的分布是很不均匀的，如图 5-38 所示。*OA* 段内径向气速变化大，达 4～8m/s，称为“短路流”，是影响分离效率的主要因素之一。*BC* 段内径向气速不仅大而且还波动，呈强烈的非轴对称性，很容易把已浓集在器壁处的颗粒重新卷扬起来，大大影响分离效率，称为“排尘口处偏心流”。*AB* 段内径向气速分布均匀，其值都小于 1m/s，是主要的有效分离区，被排尘口处偏心流夹

带做向上运动的颗粒，在这段内还可被二次分离出来。

轴向气速的分布特点是：近壁处为下行流，中心部位是上行流，上、下行流的分界点半径为 r_{zo}，该处的轴向气速为零。上、下行流分界面大致与旋风分离器的情况类似，如图 5－36 所示。下行流是将浓集在器壁处的颗粒带入灰斗的主要动力，是有利于分离的。下行流的流量沿轴向向下逐渐变小，但总有部分气体会进入灰斗，其量视排尘口大小而定，一般为旋风分离器总入口气量的 15%～40%左右。这部分气体在灰斗内把颗粒群沉降分离后又会折转向上，通过排尘口进入上部分离空间，使排尘口附近的气流十分紊乱而不稳定，产生的部分细颗粒又被挟带上来进入上行流的弊病，这又是严重影响分离效率的一个主要因素。

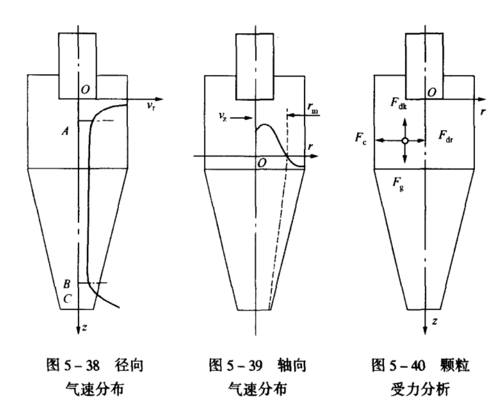


图 5－38　径向气速分布　　图 5－39　轴向气速分布　　图 5－40　颗粒受力分析

旋风分离器内切向气速、径向气速、轴向气速分布分别如图 5－37、图 5－38 和图 5－39 所示。颗粒受力分析如图 5－40 所示，在旋风分离器内旋转气流作用下，颗粒主要受到离心力 F_c 和重力 F_g 的作用，另外还受到浮力(F_{dx})和运动阻力(F_{dr})的

作用。

旋风分离器内静压分布可用下式表示：

$$\frac{dp}{dr} = \rho_g \frac{V_t^2}{r} \text{ 或 } p = \int \rho g V_t^2 \frac{dr}{r} \qquad (5-24)$$

由式(5-24)可见，器内静压 p 随半径的变小而降低，器壁处静压与入口静压接近，中心处静压则甚至低于入口静压，而且还低于升气管内平均静压。灰斗静压也低于入口静压，但稍高于升管出口压力。认识这一点，对于设计灰斗与料口的密封排料是十分重要的。

5.7 超临界水氧化设备的防腐

超临界水氧化接触的废水、污泥中成分极为复杂，其中含有的 Cl^-、H^+、F^-、Na^+、S^{2-} 等离子在高温、高压及富氧状况时对设备有较强的腐蚀性。从实验和运行中发现，许多在常温常压下具有极强耐腐蚀性能的不锈钢材质在高温高压下受到严重腐蚀。因此，材质腐蚀问题成为超临界水氧化大规模应用的一大障碍。为此，国内外学者一刻也没有停止对超临界水氧化材质的实验研究，寻找抗腐蚀性能好、经济实用的各类金属材质。

自 20 世纪 80 年代末以来，美国、德国、日本、法国等国家的二十多所大学及科研单位参与了超临界水氧化条件下材料腐蚀的研究，其中以美国的 Massachussetts Institute of Technology 和德国的 FOrschungszentrun Karlsruhe 两大中心的研究成果最为突出[16]；我国从 20 世纪 90 年代开始从事超临界水氧化介质中材料耐腐蚀的实验研究。

5.7.1 超临界水氧化反应过程中金属材质腐蚀的分类

根据实验观察到的现象，超临界水氧化反应过程中金属材质的腐蚀分为全面腐蚀、局部腐蚀和晶间腐蚀三大类[17]。

(1) 全面腐蚀

全面腐蚀是指腐蚀作用发生在整个金属表面上，它可以是均

匀的，也可以是不均匀的。就腐蚀对设备造成的危害而言，全面腐蚀相对危害较小，因全面腐蚀面积大，不会造成局部缺陷、应用集中而破裂。只要压力容器壁厚具有足够的腐蚀承受厚度，就能够保证容器在使用寿命内具有足够的强度。

(2) *局部腐蚀*

局部腐蚀通常分为点蚀和缝蚀两种。

点蚀也称孔蚀，是局部腐蚀的一种，在金属表面形成的具有一定深度的坑状或点状腐蚀，凹处的大小及深度不同，点蚀不仅减弱了设备材质的承载能力，而且会造成应力集中和降低材料的疲劳寿命，是造成承压设备破裂爆炸的发生点。

缝蚀是局部腐蚀的一种，在超临界水氧化过程中，由于盐或固体在金属表面的沉积等原因，会发生氧化反应；另外超临界水氧化反应过程中还存在水解等反应，造成金属表面出现长缝状腐蚀。这些缝隙腐蚀的缝隙宽度最大可以达到0.1mm。

缝隙腐蚀可在许多介质中发生，在高氯离子水溶液超临界水氧化反应过程中许多金属材料表面都出现了缝隙腐蚀。

(3) *晶间腐蚀*

根据姜锡山[18]的研究，晶间腐蚀是电解质溶液沿金属晶粒边缘进行的腐蚀，这种腐蚀在表面上看不到任何变化，但金属结构性能急剧下降，危险性巨大。

5.7.2 材质腐蚀的分析方法

腐蚀科学研究同其他任何一门学科一样，在研究和防止金属腐蚀的过程中，仅靠人们的感觉器官去认识和感知已不能满足需要，必须依靠一定的测试方法和测试仪器。因为没有它们，就不可能归纳导致金属腐蚀的原因和规律，不可能为建立科学的腐蚀理论提供可靠的依据，也不能为新材料的开发和生产工艺的改进提供指导性的依据，更不可能探究防止和减少腐蚀的途径并给出有效的措施。现在，腐蚀研究测方法多种多样且各有利弊，因此选用何种简便而有效的测试方法十分重要。结合超临界水氧化反应的实际情况，主要采用重量法、金相显微镜观察法、扫描电子

显微镜(SEM)观察等方法。

(1) 重量法

重量法是一种测量相对简便、数据可靠的评价腐蚀的方法，它是利用试验样片在腐蚀前后质量的变化来测定腐蚀速度的。它又包括增重法和失重法。增重法是在腐蚀试验后连同腐蚀产物一起称重，失重法则是清除全部腐蚀产物后称重。一般采用失重法，为了使各次不同试验及不同样片的数据能够进行比较，通常采用平均腐蚀速度 v[$g/(m^2 \cdot h)$]表示，计算公式为

$$v = \frac{W_0 - W_1}{At} \qquad (5-25)$$

式中 W_0——试样原始质量，g;

W_1——腐蚀试验后清除腐蚀产物的试样质量，g;

A——试样的面积，m^2;

t——腐蚀试验进行的时间，h。

由于材料的密度不同，即使均匀腐蚀，这种腐蚀速度单位并不能表征材质腐蚀损耗深度，另外，不同材料间的数据不能进行比较。为此可引用另一计算公式，将平均腐蚀速度换算成腐蚀深度表示，即 mm/a，这两类腐蚀速度间的换算公式为

$$B = 0.278 \frac{v}{\rho} \qquad (5-26)$$

式中 B——以深度计的腐蚀速度，mm/a;

ρ——材料的密度，g/cm^3。

样片经清理后，用分析天平(精度为 0.1mg)称量(W_0)，腐蚀后的试样用超声波清洗器在异丙醇中清洗，清除表面腐蚀产物，干燥后，用同样的步骤得到腐蚀后的质量(W_1)；根据测得的样片表面积可计算出其密度，通过上式计算腐蚀速度。

(2) 金相显微镜观察

宏观表面观察是通过观察记录材料表面的颜色与状态，腐蚀产物的颜色、形态、类型等特征及介质的变化判别腐蚀类型，它是一种很有价值的定性方法，但它是主观而粗略的。光学金相显

微镜检查是对宏观检查的进一步发展，它是利用金相显微镜对腐蚀样片的表面进行观察。金相显微镜的光学原理是利用凸透镜成像成理，肉眼所看到的是通过物镜和目镜两次放大的样片的图像。

使用光学显微镜可以判断腐蚀的程度等。其最大放大倍数为110倍，并可用数码照相机拍制样片放大照片。

(3) *扫描电子显微镜观察*

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM)是借助电子束在样片表面做扫描所获得的信息进行微区观察的一种显微镜。与光学显微镜相比，它没有凸透镜的球面差及色差(波长差)等缺陷，且高低放大倍数连续可调，采用二次电子成像，具有很高的空间分辨率，使其观察金相组织更方便，还能相当清楚地显示诸如点蚀、选择性腐蚀及应力腐蚀的主体形貌；它在腐蚀领域中发挥着越来越大的作用，扫描电子显微镜的最大放大倍数为10万倍，工作电压20~30kV，主要用来观察腐蚀试样的形貌。

5.7.3 国内外超临界水氧化材质腐蚀实验研究

Mitton等[19]指出，在超临界和亚临界条件下的去离子水已可以观察到腐蚀的存在，但在含氯体系中的腐蚀则要严重得多，因此研究的重点集中于含氯体系的腐蚀情况。对于316不锈钢、Hastelloy C-276的Monel 400合金，Li等[20]指出在500℃下的腐蚀速率大于400℃时的速度。Boukis等[21]认为，在超临界条件下，生成的腐蚀产物不溶于水而在金属表面形成薄层，在薄层下面腐蚀的速率得以减缓。同时，Brock等[22]还观察到，在含氯体系中，氧气的加入会加重腐蚀，同时更高的压力也会使腐蚀速率加快。研究表明，超临界及亚临界水氧化条件下的腐蚀属于局部腐蚀(点蚀和间隙腐蚀)，Mitton等[23]认为应力腐蚀裂缝可能是导致材料失效的原因。通过对一系列的高镍合金和不锈钢的腐蚀实验进行研究，表明这些材料在SCWO条件下均表现出不同程度的腐蚀，在含氯的亚临界和超临界体系中均表现出快速的失效，Hastelloy C-276在亚临界下也出现失效，但在超临界条件下，虽

然其腐蚀现象还比较明显，但还是有人对 Hastelloy、Nictofer 和 Haynes 系列合金的腐蚀性能进行了研究。王保峰等[24]对超临界水氧化设备使用的 6 种不锈钢进行了实验研究，发现 1Cr18Ni9Ti、316、U2、SAF2507、Saniero 28 和 Ni 825 型号不锈钢在超临界水氧化状况下都存在某种程度的腐蚀。通过测试发现，高合金不锈钢 Saniero 28 和镍基合金 Ni 825 有较好的耐腐蚀性，而 1Cr18Ni9Ti 的耐腐蚀性能较差。

5.7.4 高氯水溶液超临界水氧化反应材质腐蚀

(1) 概述

无论是在化工生产过程中，还是废水处理过程中，含 Cl^- 水溶液在高温高压条件下是腐蚀极强的一种介质。彭英利等[25]为加工超临界水氧化反应器，处理含盐浓度高(15%氯化钠)、有机物浓度高(COD≥100000mg/L)的农药厂的除草剂废水，需要对加工材质进行耐腐蚀实验。彭英利等[25]选择了十几种材质进行实验，将不同材质金属制成挂片悬挂在超临界水氧化反应器中，在 $T_c=600℃$、$p_c=28MPa$ 和过量氧条件下，进行了 200h 以上的实验。对其中 7 种典型材质进行分析，其分析结果如表 5-1，所选的 7 种金属试片中，有 4 种是镍基合金，2 种是纯钛金属，另外 1 种是铸铁外镀氧化锆镀层。

表 5-1　7 种典型材质分析结果

编号	金属材料		元素					
			C	Ni	Cr	Mo	Ti	其他
1	镍基合金	1Cr18Ni9Ti	0.12	9	18	—	0.8	—
2		316	0.14	12	17.5	2.6	—	—
3		0Cr18Ni12To	0.08	11.6	18.1	3.5	—	—
4		QL-C15(Cr-Ni)	0.05	15	12	4.5	9.0	—
5	纯钛	纯钛	0.06	—	—	—	99.9	—
6		铸钛	0.08	—	—	—	99.9	—
7	铸铁	铸铁镀层	3.2	—	—	—	—	2.0(Si)

注：表中除 Fe 外，其余单位均为%(质量分数)。

(2) 实验结果及分析

1) 不锈钢及铬-镍合金的腐蚀

① 1Cr18Ni9Ti　该钢号不锈钢在常温下具有较好的耐酸性能，是一种用途较广的不锈钢，1Cr18Ni9Ti 在高氯离子水溶液超临界水氧化反应过程之后，从外观上看，表面失去光泽、变暗。通过放大倍数 110 倍的金相光学显微镜可以观察到表面已经被腐蚀得凹凸不平，并且表面有盐的沉积物形成。通过电子扫描显微镜(1000 倍)对 1Cr18Ni9Ti 表面观察，可看到表面存在分层状的腐蚀，为全面腐蚀，经过实验前后称重计算，该钢号不锈钢的平均腐蚀速率为 58.2mm/a。

② 316　即 00Cr17Ni12Mo2，该钢号不锈钢也是一种常用的不锈钢，在常温下其耐酸性能优于 1Cr18Ni9Ti，这种普遍认为性能优良的不锈钢，在高氯离子水溶液超临界水氧化反应过程之后，仍受到一定程度的腐蚀，从外观上看，表面失去光泽、变暗。通过金相光学显微镜(放大倍数 110 倍)可以观察到表面腐蚀较 1Cr18Ni9Ti 轻，并且表面有沉积物形成。通过电子扫描显微镜(2500 倍)观察，发现 316 不锈钢的表面有小而浅的点蚀(直径约为 8~12μm)。经过实验前后称重计算，该钢号不锈钢的腐蚀速率为 51.0mm/a。

③ 0Cr18Ni12Ti　该钢号钢材是一种镍基合金不锈钢，具有较强的耐酸抗高温性。经过高氯离子水溶液超临界水氧化反应过程之后，表面失去光泽、凹凸不平，并且出现黄色斑迹。金相光学显微镜(放大倍数 110 倍)可观察到表面有沉积盐生成。通过电子扫描显微镜(1500 倍)观察，发现表面有晶间腐蚀现象，在晶间缝隙周围有沉积盐存在。经过实验前后称重计算，该钢号不锈钢腐蚀速率为 4.53mm/a。

④ QL-C15　QL-C15 钢号钢材是一种新研制的镍基合金不锈钢，其组成元素成分属于镍基合金不锈钢，且经特殊工艺处理，具有较强的耐氯、耐酸和抗高温性能。经过高氯离子水溶液超临界水氧化反应过程之后，表面不失去光泽，未出现黄色斑

点、斑迹。金相光学显微镜(放大 110 倍)观察发现表面比较平整，有沉积盐存在。通过电子扫描显微镜(1500 倍)观察，发现表面有横沟，为砂纸打磨痕迹，仍有极少量点蚀(直径 10μm 左右)，表面有沉积盐存在。经过实验前后称重计算，该钢号不锈钢腐蚀平均速率为 0.128mm/a，最大腐蚀量为 0.189mm/a。

从上述几种常见的镍基合金材质样片在超临界水氧化反应中的实验结果来看，QL－C15 不锈钢是所有材料中腐蚀速率最小的金属，按挂片试验结果的腐蚀速率分别是 0.052g/(m^2·h)、0.189mm/a 和 0.143mm/a，平均 0.128mm/a，而腐蚀最严重的是 1Cr18Ni9Ti 和 316，分别是 58.2mm/a 和 51.0mm/a。

⑤ 纯钛　纯钛是一种以金属钛含量占 99%以上的金属，具有较强的耐高温、耐酸性能，经过高氯离子水溶液超临界水氧化反应之后，表面失去光泽，金相光学显微镜(放大 110 倍)可看见表面受到严重腐蚀，样品表面呈黄色。通过电子扫描显微镜(放大 2000 倍)观察，发现纯钛表面已经严重腐蚀，色泽变暗，凹凸不平，可以观察到沉积盐存在。经过实验前后称重计算，该钢号不锈钢腐蚀速率为 +0.0016g/h，即出现增重现象。

⑥ 铸钛　为了增加纯钛产品的耐腐蚀性能，选用铸钛代替纯钛。铸钛比纯钛更具有耐热、耐磨损性能。在经过 600℃高温的超临界水氧化反应过程之后，仍受到一定程度的腐蚀，从外观上看，表面失去光泽。金相光学显微镜(放大 110 倍)可观察到表面凹凸不平，有大范围黄色斑迹，有沉积盐存在。通过电子扫描显微镜(1000 倍)观察，发现铸钛表面凹凸不平，可以观察沉积盐存在，并有一些点蚀(直径约为 15～25μm)。经过实验前后称重计算，该钢号不锈钢腐蚀速率为 0.015g/(m^2·h)及 0.45mm/a。

2）铸铁镀层

铸铁具有极强的耐磨损性能，并且在常温常压下有较好的耐氯腐蚀性能，但在超临界水中不具有耐腐蚀性能。在铸铁件表面镀一层氧化锆(ZrO)进行实验。据熊炳昆等[26]研究报道，氧化锆具有耐高温的特性，熔点为 2677℃，软化点为 2390～2500℃，耐

酸性与温度有关：常温下在浓硫酸中不易溶解，但在超临界水氧化状态下对硫酸及盐溶液是否溶解未见报道。经过高酸和高氯离子水溶液超临界水氧化反应过程之后，发现该材质耐腐蚀性能并不理想，表面不仅失去光泽、凹凸不平，并且表面几乎被黄色斑迹覆盖。金相光学显微镜可观察到有大量沉积盐和黄色斑迹生成。通过电子扫描显微镜(2500 倍)观察，发现表面有较明显的点腐蚀，在点腐蚀凹处有明显的层状氧化锆层脱落。

3）腐蚀结果分析

将镍基合金、纯钛金属及铸铁镀氧化锆不同的试片结果进行分析比较，见表 5－2。由表可见：镍基合金耐腐蚀性能较好。按照常规的金属抗腐蚀判别标准，在 SCWO，当腐蚀速率不大于 0.9mm/a，属于耐腐蚀金属；腐蚀速率为 1.0～10mm/a，属于腐蚀性金属；腐蚀速率大于 10mm/a，属于严重腐蚀性金属。QL－C15(Cr－Ni)合金最大腐蚀速率为 0.18mm/a，是所进行的材料实验中耐腐蚀能力最好的金属，可以用于制造超临界水氧化关键设备——反应器，其次是 0Cr18Ni12Ti 合金等；钛金属一般适用于耐氯高温反应，但在含硫水溶液超临界水氧化过程中有蠕变现象，不能选用；从理论上分析，铸铁表层镀氧化锆层具有耐高温和耐硫酸的性能，但是在含氯水溶液超临界水氧化实验中发现，腐蚀最为严重，一旦镀层破坏，腐蚀速率最快。

表 5－2　600℃和 32MPa 条件下几种材料超临界水氧化腐蚀情况

种类	材料种类	光学显微镜观察	电子显微观察	平均腐蚀速率	
				$g/(m^2 \cdot h)$	mm/a
镍基合金	1Cr18Ni9Ti	有大范围黄斑，表面氧化严重，并有沉积物存在	表面有层状腐蚀，并有沉积物存在	0.024	58.2
	316	有少量黄斑，表面有许多沉积物	表面有点蚀存在(直径 8～12μm)	0.021	51.0
	Al－C15 (Cr－Ni)	腐蚀较轻，有沉积物存在	存在盐沉积，存在点腐蚀现象	0.000075	0.189

续表

种类	材料种类	光学显微镜观察	电子显微观察	平均腐蚀速率	
				$g/(m^2 \cdot h)$	mm/a
纯金属	纯钛	表面呈现凹凸不平，有沉积盐生成	全面腐蚀，有蠕变现象	0.0026	—
	铸钛	表面呈现凹凸不平，有沉积盐生成	全面腐蚀，有蠕变现象	0.015	0.45
铸铁镀氧化锆层		呈现大量沉积盐及黄色斑迹	严重的点蚀，氧化锆层脱落	—	—

4) 超临界水氧化腐蚀机理分析

① 氢脆现象　由于氢的作用导致金属材料塑性及韧性降低的过程称为氢脆。郑津洋等[27]研究认为低碳钢在高温高压的环境中，钢中的碳(Fe_3C)能与 H_2 反应生成甲烷，会造成金属表面严重脱碳和出现裂纹，使金属强度大大下降。粉煤浆水溶液超临界水氧化反应处于高温、高压条件下，王保峰等[28]研究过水蒸气对合金高温氧化的加速作用，认为水蒸气可以通过以下反应加速不锈钢腐蚀：

$$H_2O + 2Fe \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2 \tag{5-27}$$

$$3H_2 + Cr_2O_3 \longrightarrow 2Cr + 3H_2O \tag{5-28}$$

$$Fe_2O_3 + 4Cr + 5H_2O \longrightarrow 2FeCr_2O_4 + 5H_2 \tag{5-29}$$

其中，$FeCr_2O_4$ 是没有保护性的腐蚀产物。由此可见，超临界水对 Fe—Cr—Ni 合金是有腐蚀作用的，并且，按这三个反应式，腐蚀过程中还产生 H_2，所以有可能造成合金的氢脆。0Cr18Ni12Ti 金属试样在含氢离子水溶液超临界水氧化反应过程中的腐蚀可以说明氢脆是存在的。

② 金属表面钝化现象　合金在超临界水氧化反应过程中，由于是处于高温和富氧的环境下，合金处于钝化状态，形成保护膜(Cr_2O_3)。对于弱酸性溶液的高温水溶液介质，$3 < pH < 7$，Beverskog 和 Puigdomenech[29]的研究表明，合金表面的钝化按下式

反应：

$$Cr_2O_3 + 3O_2 + 4H_2O = 4HCrO_4^- + 4H^+ \qquad (5-30)$$

变成无保护性的六价铬化合物；同时，在临界温度状态下，介质中的氢离子和阴离子按下式反应：

$$M_xO_y + 2yH^+ = xM^{2y/x+} + yH_2O \qquad (5-31)$$

$$M_xO_y + 2yH^+ + 2yL^- = xML_{2y/x} + yH_2O \qquad (5-32)$$

上式中的 M 为金属，$L_{2y/x}$为酸根离子，其中式(5－31)为酸溶解反应，式(5－32)为络合溶解反应，合金表面的氧化物发生溶解，进而氢离子对合金基体发生电化学腐蚀(即 $M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + n/2H_2$)，因而临界温度状态下发生过钝化稠密气体化学腐蚀。

根据以上分析，超临界水氧化条件下合金容易钝化溶解而腐蚀，还包括氢离子作用下的酸溶解和阴离子作用下的盐溶解。金属被氢所氧化，成为可溶性的金属离子，或者被阴离子所离解，成为可溶性的盐。酸溶解导致均匀腐蚀，而盐溶解则会引起各种形式的腐蚀。

③ 吸氧腐蚀　在超临界水氧化反应过程中，反应器内氧始终处于过饱和状态，即始终有氧存在，氧的电位表达式为

$$E_{O_2} = E^{\oplus} + \frac{2.3RT}{4F}\lg\frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4} \qquad (5-33)$$

由式(5－33)可以看出，随着温度、氧的分压(与压力成正比)的增加，电位值也增大。当 $E^{\oplus} = 0.401V$、$p_{O_2} = 4.8MPa$、$T = 623K$、溶液 pH = 7(中性)时，计算得到 $E_{O_2} = 1.336V$。

铬、镍、铁等金属的标准电位分别为：$E_{Cr^{3+}/Cr} = -0.744V$，$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.250V$，$E_{Fe^{3+}/Fe} = -0.4402V$。由于氧的电位分别大于铬、镍、铁等金属的电位，因此在超临界水氧化反应器中必然存在吸氧腐蚀，其反应式为

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad (5-34)$$

$$Cr - 3e \longrightarrow Cr^{3+} \qquad (5-35)$$

$$Ni - 2e \longrightarrow Ni^{2+} \quad (5-36)$$

$$Fe - 3e \longrightarrow Fe^{3+} \quad (5-37)$$

④ 氯氧化的腐蚀　在含氯水溶液超临界水氧化反应过程中，其金属腐蚀现象明显比其他一些溶液严重，溶液中始终存在 Cl^-，其电位为 $E_{ClO^-/Cl^-} = 1.81V$，比较相关的电位大小为

$$E_{ClO^-/Cl^-} = 1.81 > E_{Ni^{2+}/Ni} =$$

$$-0.250 > E_{Fe^{3+}/Fe} = -0.4402 > E_{Cr^{3+}/Cr} = -0.744$$

因此，在超临界水氧化反应过程中必然存在着如下的反应式：

$$ClO^- + e \longrightarrow Cl^- \quad (5-38)$$

存在如此巨大的电位差，金属 Cr、Ni 及 Fe 被硫氧化腐蚀的可能性完全存在。

⑤ 钛金属的腐蚀机理　根据实验结果和分析，并结合有关钛腐蚀的研究报道，可以进一步对纯钛实验样片在高氯离子水溶液超临界水氧化反应实验系统中的腐蚀机理作些探讨。

从钛原子结构分析来看，其原子序数是 22，核外电子排布为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$，容易失去 4s 和 3d 电子，形成 +1 ~ +4 价的钛离子，所以有多种价态的钛氧化物和盐，如 TiO、Ti_2O_3、Ti_3O_5、TiO_2。在超临界水氧化反应初始阶段，钛的表面会形成保护性氧化膜，随着反应的进行，保护性氧化膜在高温下的水溶液中会被络合溶解。根据超临界水的特性，无机盐在水中的溶液度很小，溶解产物不溶于水或者说溶解产物在超临界温度下由水中析出，则在表面出现腐蚀产物沉积。由于沉积层的阻隔作用，使钛基体与溶液间的传质受到限制，引起沉积层下缺氧，导致沉积层下发生金属钛的电化学溶解，即

$$Ti - 2e = Ti^{2+} \quad (5-39)$$

或

$$Ti - 3e = Ti^{3+}$$

从金相显微镜观察来看，由于钛表面氧化膜的络合溶解及腐蚀产物的沉积，因而会形成闭塞电池的条件，使沉积层下钛基体形成闭塞电池腐蚀，导致钛表面氧化膜的络合溶解及腐蚀产物的

形成。

5.7.5 超临界苯酚水中的合金钢腐蚀研究

卢建树等[32]对四种不锈钢，即 321、316L、Sanicro 28 和 Ni 825 镍合金在 400 ~ 420℃、25MPa 和 330 ~ 350℃、25MPa 条件下，对苯酚水的氧化分解进行了测试研究。

(1) 实验方法

试样为 1Cr18Ni9Ti、316L、Sanicro 28、Ni 28 四种。

试样厚度为 1 ~ 3mm，面积为 3.5 ~ 7.2cm^2。将两片相同试样用 03 号金相砂纸打磨，在异丙醇中用超声清洗，干燥后称重。

试验用废水为苯酚(1%)水，酸性试验 pH 值为 6.3，最终流出液 pH 值为 3.5。碱性试验 pH 值为 9.5，分解后流出液的 pH 值为 6 ~ 7。

在连续式 SCWO 实验装置上将试样置于 180mL 的反应釜中，进行试验。温度为 400 ~ 420℃ 或 330 ~ 350℃，压力为 23 ~ 25MPa，以氧气过量和 200mL/h 流量进行水氧化腐蚀。每次试验为 7d，每天 12h 连续供液分解，夜间 12h 保温保压静态维持，7d 后称重测试。

(2) 结果分析

1) 在超临界碱性苯酚液中的腐蚀分析　在四种试样中，以 1Cr18Ni9Ti 腐蚀最严重，腐蚀率为 63μm/a，从各种试样表面形貌观测，各合金都有一定程度的腐蚀，见表 5 - 3。

表 5 - 3　四种合金在 SCWO 中的表面腐蚀情况

合　金	腐蚀时间	表面腐蚀情况
1Cr18Ni9Ti	7d	表面呈黑中带黄的腐蚀层，有孔蚀
316	7d	表面有明显的腐蚀产物层，但较薄，未见孔蚀
Sanicro 28	7d	表面磨痕清晰可见，腐蚀极小，无孔蚀
Ni 825	7d	表面磨痕清晰可见，腐蚀析小，无孔蚀

2) 在超临界酸性苯酚液中的腐蚀分析　除 1Cr18Ni9Ti 外，3 种合金在酸性条件下的失重依然较少，但比碱性条件下略多。从

表面形貌可看出，316 表面为暗黄色，有孔蚀发生。Sanicro 28 和 Ni 825 表面呈淡黄色，原磨痕清晰可见，未发现孔蚀现象。3 种合金的腐蚀失重情况为：316 为 $-0.8mg/cm^2$，Sanicro 28 为 $-0.4mg/cm^2$，Ni 825 为 $0.3mg/cm^2$。

3）在亚临界氧化时的腐蚀　对除 1Cr18Ni9Ti 外的 3 种合金，在亚临界状态(330～350℃、23～25MPa)下，316L 表面尚有明显均匀腐蚀和局部腐蚀，Sanicro 28 表面呈黄色并有红色花斑，显示明显的腐蚀迹象，但试样表面光泽仍存，无孔蚀现象。Ni 825 表面覆盖浅棕色膜，无明显腐蚀。

5.7.6 GH132 管在超临界航天推进剂废水氧化反应中的腐蚀

张丽等[33]研究了 GH132 高温合金管在 25～520℃和 27.2MPa 下的 SCWO 反应法处理航天推进剂废水中的腐蚀行为，结果表明，当温度大 180℃时，试样在试验 151h 后失效，在 340～370℃的均匀腐蚀速度最大，导致试样管壁减薄量超过 100μm。当温度超过临界点后，试样管的腐蚀程度显著降低，只有轻微的浅点蚀。经分析，发现在亚临界温度段内试样中的 Fe、Cr、Ni 溶解生成氧化物、氢氧化物，导致均匀腐蚀逐渐加快，而在超临界温度段内腐蚀产物的溶解度降低，对基体表面的保护作用增强。

(1) 试验方法

GH132 管试样为抚顺钢铁厂生产的高温合金。实验前，先对试样材料进行晶粒度评定、测量、清洗、干燥(24h)。

超临界水介质为航天推进剂废水 + H_2O_2(浓度为 20000mg/L)。航天推进剂废水系用纯度为 98%的偏二甲肼[$(CH_3)_2NH_2$]与去离子水配制而成。

实验压力 27.2MPa，温度设为 180～200℃、260～310℃、340～370℃和大于 374.2℃等试验段。

(2) 结果分析

实验结果按亚临界(小于 375℃)和超临界(大于 380℃)分析。

1) 亚临界温度段　在亚临界温度段内发生的腐蚀现象可按

温度的逐渐提高分为四类。

① 温度大于 180℃时，试样管开始发生轻微腐蚀；

② 温度大于 260℃时，开始发生均匀腐蚀，在 260 ~ 310℃时，发生 20μm 的浅点蚀现象；

③ 温度在 260 ~ 290℃时，会发生径向贯穿试样的裂纹，导致试管泄漏；

④ 温度超过 310℃后，腐蚀产物中的 Cr^{3+} 开始发生过钝化溶解，使腐蚀严重，试样表面浅点密度和浓度显著增大，且在 340 ~ 370℃的均匀腐蚀速率最大，试样减薄程度最大。

2) 超临界温度段　在超临界温度（$T > 374.2$℃）后，试样只有轻微的浅点蚀，试样管壁明显减薄，同时表面出现 2μm 厚的膜状腐蚀产物，表明在超临界温度段内腐蚀发生的程度明显减缓，其原因可能是在超临界温度后，水的离子积迅速减小，pH 值增大，对试样的腐蚀能力迅速下降，生成的氧化物和离子性腐蚀产物等无机物在超临界温度段内的溶解度急剧降低[34]，沉积在基体表面上，对基体形成保护作用，使试样在超临界区域的腐蚀程度较亚临界区域减轻。

参 考 文 献

1 Model M., et al., Using Supercritical Water to Destroy Tough Wastes. Chemical Week, 1982,4:21 ~ 26

2 鞠美庭,冯成武,赵朝成．连续式超临界水氧化装置处理苯酚溶液的试验研究．石油大学学报,1999,23(6):79 ~ 81

3 Schanableh A., Earnest F., Gloyna, Supercritical Water Oxidation Waste Water and Sludges. Wat. Sci. Tech., 1991,23:389

4 林春绵,章渊昶,周红艺等．超临界沙哑萘酚氧化分解的研究．化学反应工程与工艺,2000,16(1):77 ~ 80

5 鞠美庭,冯成武．连续式超临界水氧化装置处理苯酚溶液的动力学讨论．水处理技术,2000,26(2):105 ~ 109

6 Modess M., Us 4543190. 1985 - 09 - 24

7 Downey K. W, ACS Symposium Serids 608 American Chemical Society, Washington D. C.: 1995,313

8 杨学富．制浆造纸工业废水处理．北京:化学工业出版社,2001

9 祁鲁梁,李永存,宋业林．工业用水节水与水处理技术术语大全．北京:中国水利出版社,2003

10 Hazelbeck D. A., Downey K W., Euiott J. P., et al., Design of Corrosion Resistant HTO Systems for Dod Hazarrdous Wastes. Presented at the First International Workshop on Supercritical Water Oxidation Jacksonville, 1995,2:6

11 Heines M. Herry, et al., Injector for SCWO Reactor. WO 97/29050,20

12 郭捷,谢鸿森,杨国胜等．Zl00268712.7

13 中华人民共和国标准《钢制压力容器》(GB 150—1998),1998

14 Oh C. H., Kochan R. J., Modeling of Thermal Characteristics in Supercritical Water Oxidation Reactors. International Workshop on supercritical Water Oxidation, Amelia Island, FL, 1995,HTD(317),2:311 ~ 320

15 Harner H. E., Huang C. Y., Supercritical Water Oxidation. An Emerging Technology Journal of Hazardous Materials,1992,31:1 ~ 17

16 Kritzer P., Boukis N., Dinjus E., Review of the Corrosion of Nickel – Based Alloys and Stainless Steels in Strongly Oxidizing Pressurized High Temperature Solution at Subcritical and Supercritical Temperature. Corrosion,2000,56(11):1093 ~ 1104

17 王增品,姜安玺．腐蚀与防护工程．北京:高等教育出版社,1991

18 姜锡山．特种钢金相谱图．北京:机械工业出版社,2003

19 Mitton D. B., Orzalli J. C., Latanision R. M., Corrosion Studies in Supercritical Water Oxidation Systems. In; Hutchenson K. W., Foster N. R., Eds. Innovations in Supercritical Fluids, ACS Symp. Ser., 995,608

20 Li Chen P., Gloyna E. F., Kenetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds in Subcritical and Supercritical Water. Supercritical Fluid Engineering Science,1993,514:305

21 Boukis N., Franz G., Friedrich C., et al., Corrosion Screening Tests with Ni – based Alloys in Supercritical Water Containing Hygrochloric Acid and Oxygen. Proceeding s of the ASME Heat Transfer Division,19969,4:156 ~ 163

22 Brock E. E., Oshima Y., Savage P. E., et al., Kinetics and Mechanism of Mechanol Oxidation of Supercritical Water. Journal of Physical Chemistry,1996,100:15834

23 Mitton D. B., Han E. H., Zhang S. H., et al., Degradation in Supercritical Water Oxidation System. Supercritical Fluid, New York (USA): American Chemical Society, 1997: 242 ~ 253

24 王保峰,卢建树,张九渊．超临界水氧化实验装置的建立．浙江工业大学学报,2001,29(1):1 ~ 4

25 彭英利,马承愚．超临界流体技术应用手册．北京:化学工业出版社,2005

26 熊炳昆,杨新民,罗方承等．锆铪及其化合物应用．北京:冶金工业出版社,2002

27 郑津洋,陈志平．特殊压力容器．北京:化学工业出版社,1997

28 王保峰,卢建树,张九渊等．不锈钢及镍基合金在高温水中的腐蚀研究．腐蚀与防护,2001,22(5):187~190

29 Beverskog B. Puigdomenech L., Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 250~300℃. Corrosion Science, 1997, 39(1):46~50

30 卢建树,王保峰,张九渊等．不锈钢在超临界水氧化分解对氨基苯酚和十二烷基磺酸钠系统中的腐蚀．材料科学与工程,2001,19(2):28~32

31 Lee J. B., Elevated Temperature Potential pH Diagrams for the Cr－H_2O, Ti－H_2O, Mo－H_2O and Pt－H_2O systems. Corrosion, 1981, 37(8):467~481

32 卢建树,王保峰,张九渊等．几种合金在超临界水氧化苯酚中的腐蚀．材料研究学报,2002,16(1):41~45

33 张丽,韩恩厚,柯伟．GH132管在超临界水氧化反应法处理航天推进剂废水环境中的腐蚀．中国腐蚀与防护学报,2004,24(2):122~124

34 Tester J. W., Holgate H. R., Armellini F. J., et al., In; Tedear D. W., Pohland F. G. Eds., Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III. ACS Sym Ser., 1993, 518:35~76